

Elektrochemische und grenzflächenchemische
Untersuchungen an Zr-basierenden
Konversionsschichten auf verzinktem Bandstahl

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Thomas Lostak

geboren in Duisburg

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2009 bis März 2013 im Direktionsbereich Technologie & Innovation der ThyssenKrupp Steel Europe AG durchgeführt.

Tag der Disputation: 20. März 2014

Gutachter:	Prof. Dr. Stephan Schulz
	Prof. Dr. Christian Mayer
Vorsitzender:	Prof. Dr. Maik Walpuski

Für Tamara

Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner dreieinhalbjährigen Tätigkeit als Doktorand bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG im Direktionsbereich Technologie & Innovation.

Für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung dieser Arbeit sowie für die stete Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz (Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie).

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer (Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie) danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herr Dr. Stefan Krebs sei gedankt für die Übernahme der wissenschaftlichen Stellungnahme und für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft im Bereich der Elektrochemie - zuweilen bis in den späten Abend - sowie für den steten Nachschub an Nervennahrung.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann danke ich für die Möglichkeit am Center for Electrochemistry (CES) hochaufgelöste elektrochemische Messungen durchführen zu können. Herrn Dr. Artjom Maljusch sei für seine Unterstützung bei diesen Messungen gedankt.

Bei Herrn Dr. Mirosław Giza möchte ich mich für die besonders kritischen Diskussionen im Bereich der Oberflächenanalytik bedanken.

Herrn Dr. Matthias Kimpel danke ich besonders für sein hohes persönliches Interesse an dem Fortgang dieser Arbeit sowie für sein Vertrauen mir im Rahmen des Projektes *Alternative Konversionsschichten* freie Hand gelassen zu haben sowie für die unzähligen (nicht nur fachlichen) Diskussionen in den vergangenen dreieinhalb Jahren.

Herrn Tobias Lewe gebührt hoher Dank, da er mir in besonders schweren Zeiten immer den Rücken stärkte und stets Diskussionsbereitschaft im Rahmen von lacktechnologischen

Problemen zeigte.

Bei Frau Stefanie Wierhake möchte ich mich für die Durchführung der XPS-Messungen bedanken.

Herrn Till Gothe danke ich für die ToF-SIMS-Messungen.

Herrn Kay Kämmerer danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Durchführung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Allen Mitarbeitern des Lacklabors danke ich für die angenehme Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft. Insbesondere Frau Julia Jacobs möchte ich für ihren unermüdlichen Einsatz im Labor danken.

Herrn Dr. Jörg Flock und Herrn Dr. Eckhardt Pappert danke ich für die Möglichkeit, während meiner Tätigkeit als Trainee noch letzte Arbeiten an meiner Dissertation durchzuführen.

Bei Herrn Thomas Sondermann und Herrn Christoph Strahl (alufinish GmbH) möchte ich mich für pragmatische Denkanstöße im Rahmen des Projektes bedanken.

Herrn Christian Timma danke ich für die Unterstützung in L^AT_EX.

Stephanie und Marcel Schwartz danke ich für ihre unermüdliche Bereitschaft für die Durchsicht meiner Arbeit sowie für viele Diskussionen und moralische Unterstützung in den letzten Jahren. Die Ausflüge nach Paderborn bleiben unvergessen.

Anna Weber, Raphaela Schäper, Stefan Heimann und Christopf Scheiper möchte ich herzlich danken für die tolle Zeit während meiner Aufenthalte im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Schulz und während der Praktikumsbetreuung an der Schützenbahn in Essen.

Meiner Frau Tamara Lostak danke ich für die stete Unterstützung und ihre immense Leidenschaft in den vergangenen dreieinhalb Jahren, ohne die der erfolgreiche Abschluss dieser Arbeit undenkbar gewesen wäre. Danke!!

Mit einem herzlichen "Glück auf!"

Oberhausen im Dezember 2013

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	IV
Symbolverzeichnis	IX
1 Motivation und Zielsetzung	1
2 Grundlagen und Stand der Literatur	4
2.1 Zinklegierungsüberzüge	4
2.2 Alternative Vorbehandlungssysteme	7
2.2.1 Organosilane	7
2.2.2 Zr-basierende Konversionsschichten	12
2.3 Elektrochemische Prozesse der Enthftung von organisch beschichtetem Feinblech	16
2.4 Spektroskopie	19
2.4.1 FTIR-Spektroskopie	19
2.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	21
2.4.3 Time-of-Flight Sekundärionenmassenspektroskopie (ToF-SIMS) .	22
2.4.4 Röntgenbeugung (XRD)	22
2.5 Elektrochemische Untersuchungsmethoden	23
2.5.1 Stromdichte-Potential-Messungen	23
2.5.2 Raster-Kelvin-Sonde (SKP)	25
2.6 Mikroskopie	26
2.6.1 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)	26
2.6.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	28

3	Experimentelles	29
3.1	Daten der eingesetzten Untersuchungsverfahren	29
3.1.1	FTIR-Spektroskopie (FT-IRRAS)	29
3.1.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	29
3.1.3	Sekundärionenmassenspektroskopie (ToF-SIMS)	30
3.1.4	Elektrochemie	30
3.1.5	Raster-Kelvin-Sonde (SKP)	30
3.2	Probenvorbereitung	31
3.3	Verwendete Chemikalien	32
4	Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen	33
4.1	Einleitung	33
4.2	Verwendete Substrate	36
4.3	Applikation der ZrO ₂ -Schichten	36
4.4	Substratindentierung	36
4.5	AFM- / SKPFM-Messungen	37
4.6	Datenauswertung	38
4.7	Ergebnisse und Diskussion	38
4.8	Zusammenfassung	52
5	Applikation und Charakterisierung Fe³⁺-/Cu²⁺-modifizierter ZrO₂-Schichten auf verzinktem Bandstahl	55
5.1	Einleitung	55
5.2	Verwendete Substrate und Probenvorbereitung	58
5.3	Applikation der ZrO ₂ -Schichten	58
5.4	Oberflächenchemische Zusammensetzung der modifizierten Konversions- schichten	58
5.5	Bedeckungshomogenität der applizierten ZrO ₂ -Schichten bei unterschied- lichen Beschichtungszeiten	63
5.6	Oberflächenmorphologie der modifizierten Konversionsschichten	66
5.7	In situ Ruhepotentialmessungen während des Beschichtungsprozesses . .	69

5.8	Untersuchung der korrosionsschützenden Eigenschaften der modifizierten Konversionsschichten	73
5.9	Zusammenfassung	81
6	Applikation und Charakterisierung Silan-modifizierter ZrO₂-Schichten auf verzinktem Bandstahl	84
6.1	Einleitung	84
6.2	Verwendete Substrate und Probenvorbereitung	87
6.3	Applikation der Zr-Si-Konversionsschichten	87
6.4	Präparation von organisch beschichteten Delaminationsproben	88
6.5	Präparation von organisch beschichteten Proben für ToF-SIMS-Mappings	89
6.6	Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversions- schichten	90
6.7	Oberflächenmorphologie der applizierten Konversionsschichten	102
6.8	Verhalten der Konversionsschichten bei Temperaturbelastung	106
6.9	In situ HR-SKP Delaminationsstudien an Mehrschichtsystemen	109
6.10	Zusammenfassung	116
7	Zusammenfassung	119
	Literaturverzeichnis	135
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	144
	Publikationen und Patente	145
	Lebenslauf	146
	Erklärung	148

Abkürzungsverzeichnis

AES	Atomemissionsspektrometrie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
CRS	Kaltgewalzter Stahl
DTGS	deuteriertes Triglycinsulfat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
EN	Elektronegativität
FE-REM	Feldemissions Rasterelektronenmikroskopie
FT-IRRAS	Fourier-Transform Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
γ -GPS	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
GD-OES	Glimmentladungsspektroskopie
HDG	Feuerverzinkter Stahl
HR-SKP	Höhenregulierte Raster-Kelvinsonde
HZF	Hexafluorozirkoniumsäure
MK	Mischkristall
OCP	Open Circuit Potential
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SKPFM	Kombination einer Raster-Kelvinsonde mit einem Rasterkraftmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
ToF-SIMS	Flugzeitmassenspektrometrie von Sekundärionen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZM	Zn-Al-Mg-Legierungsüberzug

1 Motivation und Zielsetzung

Die Langzeitstabilität von organisch beschichtetem Feinblech ist in einem breiten Spektrum industrieller Anwendungsgebiete von essentiellem Interesse. Als Produzenten bzw. Hauptanwender dieser Produkte sind die Stahl-, Automobil-, Hausgeräte- und Bauindustrie zu nennen. Um eine Langzeitstabilität zu gewährleisten, werden metallische Substrate mit einem Mehrschichtsystem versehen, um sie dauerhaft vor einer korrosiven Schädigung zu schützen. Niedrig legierte Stähle für den Automobilbereich werden meist verzinkt. Im Falle eines korrosiven Angriffes opfert sich dabei zunächst die Zinkschicht und schützt damit den darunterliegenden Stahl. Bei der darauf folgenden Schicht handelt es sich um eine nasschemisch applizierte anorganische Phosphatschicht. Diese sog. Konversionsschicht schützt die darunter liegende Zinkschicht vor einem korrosiven Angriff, insbesondere in feuchten und korrosiven Medien. Darüber hinaus verbessert sie die Anbindung an die nachfolgend aufgetragene organische Beschichtung, die neben diesem zusätzlichen Schutz vor Feuchte, Sauerstoff und anderen korrosiven Medien zusätzlich optische und dekorative Funktionen erfüllt.

Die Lebensdauer solcher Verbundsysteme wird prinzipiell durch die Grenzflächenchemie der verschiedenen Phasengrenzen bestimmt. Der Stahl/Zink-Verbund wird aufgrund seiner chemischen Verwandtschaft i.d.R. als unkritisch diskutiert. Die Phasengrenze zwischen dem verzinkten Substrat und der organischen Beschichtung ist deutlich komplexer [1]. Das grundsätzliche Defizit dieser polymeren Beschichtungen ist, dass sie permeabel für korrosive Medien, Sauerstoff und Feuchtigkeit sind [2]. Aufgrund der dann ablaufenden Elektronentransferreaktionen an der Metall/Polymer-Grenzfläche kommt es zur kathodischen Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxylionen. Dies führt zu einer substratnahen Alkalisierung der Verbundgrenzfläche und zu einer Enthftung der

Polymerschicht.

Um diesen Prozess zu inhibieren, werden sogenannte Konversionsschichten auf dem zu schützenden Metallsubstrat aufgebaut. Technisch etablierte Prozesse basieren auf dem Einsatz von Phosphaten und Chromaten, die neben dem hohen Energieeinsatz, den diese Prozesse typischerweise erfordern, den entscheidenden Nachteil aufweisen, dass sie Schwermetalle (Nickel, Mangan, Chrom) verwenden. Aufgrund der karzinogenen Wirkung von hexavalentem Chrom [3], sogenannter Cr(VI)-Verbindungen, sind solche Systeme zur Metallbehandlung im Automobilsektor seit dem Jahr 2000 von der Europäischen Union verboten [4][5].

Aus diesen Gründen wurde in den vergangenen Jahrzehnten intensiv an umweltschonenden und kostengünstigen Alternativen zum Korrosionsschutz gearbeitet. Da im Automobilbau ein Höchstmaß an Korrosionsschutz erwartet wird, sind die Anforderungen an neue Vorbehandlungssysteme besonders hoch. Neben einer zu den etablierten Verfahren vergleichbaren Leistungsfähigkeit hinsichtlich Adhäsion und Korrosionsschutz sollen die Alternativsysteme insbesondere hohe Abscheideraten und eine gute Prozesskontrolle gewährleisten. Eine mögliche Alternative zu den klassischen Systemen stellen hierbei Zr-basierende Konversionsschichten dar, in denen durch einen sauren Beizangriff der zu behandelnden Metalloberfläche eine lokale Alkalisierung der Grenzfläche erreicht wird, durch die eine dünne ZrO_2 -Schicht ausfällt [6][7]. Diese Schicht dient als gut haftende Barrierschicht und verhindert einen Elektronentransfer vom Metall in den Elektrolyten, der die entscheidende Grenzfläche schädigt. Durch den Zusatz von bifunktionellen Organosilanen wird sichergestellt, dass eine kovalente Anbindung an das nachfolgende Lacksystem erreicht wird.

Ziel dieser Arbeit ist es, Zr-basierende Konversionsschichten auf Zinklegierungsüberzügen umfassend zu charakterisieren. Durch die Verwendung unterschiedlichster oberflächenanalytischer (XPS, FT-IRRAS, FE-REM, ToF-SIMS) und komplementärer elektrochemischer Messmethoden (HR-SKP, Potentiometrie) sollen folgende Fragestellungen untersucht werden:

- Nach welchen Mechanismen läuft die ZrO_2 -Schichtbildung auf Zn-Al-Mg Substra-

ten ab?

- Ist es möglich die Schichtbildungskinetik auf verzinkten Stahlsubstraten signifikant zu beschleunigen, um geschlossene ZrO_2 -Konversionsschichten in schnelllaufenden Bandbeschichtungsprozessen applizieren zu können?
- Wie verhalten sich die applizierten ZrO_2 -Konversionsschichten unter korrosiven Bedingungen?
- Lassen sich die Haftungseigenschaften solcher Systeme durch die Zugabe von bifunktionellen Organosilanen als Haftvermittler verbessern?
- Wie verhalten sich vorbehandelte und lackierte Proben unter den Bedingungen der kathodischen Delamination?

Die Beantwortung dieser Fragestellungen soll zu einem tieferen Verständnis und zur Optimierung dieser neuen Vorbehandlungssysteme führen. Ziel ist es zukünftig solche Beschichtungssysteme in der Stahlindustrie einsetzen zu können.

2 Grundlagen und Stand der Literatur

2.1 Zinklegierungsüberzüge

Zink- und Zinklegierungsüberzüge sind die bei Weitem kommerziell wichtigsten Korrosionsschutzsysteme für Bandstahl. Hinsichtlich der Einsatzgebiete für solche Produkte ist insbesondere die Automobilindustrie zu nennen, die seit den 70er Jahren Karosserieteile aus feuerverzinktem Feinblech erzeugt [8]. Die aufgetragenen Überzüge schützen den darunter liegenden Stahl vor einem korrosiven Angriff und erhöhen somit deutlich die Lebensdauer des Werkstoffs. Neben einer rein passiven Barrierewirkung, spielt der aktive kathodische Korrosionsschutz im gesamten Korrosionsschutzkonzept eine wichtige Rolle. Im ersten Fall wird der Stahlkern durch den Überzug vor korrosiven Medien geschützt und korrodiert zunächst, bis die korrosive Atmosphäre den Stahl selbst erreicht. Im zweiten Fall gewährleistet der Zinklegierungsüberzug einen kathodischen Korrosionsschutz, d.h. das unedlere Zink ($E_0 = -0,76 \text{ V}$) schützt das edlere Eisen ($E_0 = +0,77 \text{ V}$) unter anodischer Zinkauflösung vor Korrosion. Großtechnisch werden solche Überzüge im kontinuierlichen Bandverzinkungsverfahren (Sendzimirverfahren) appliziert. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau einer modernen Bandbeschichtungsanlage schematisch dargestellt. Das Verfahren ist in der Literatur ausführlich beschrieben [9][10].

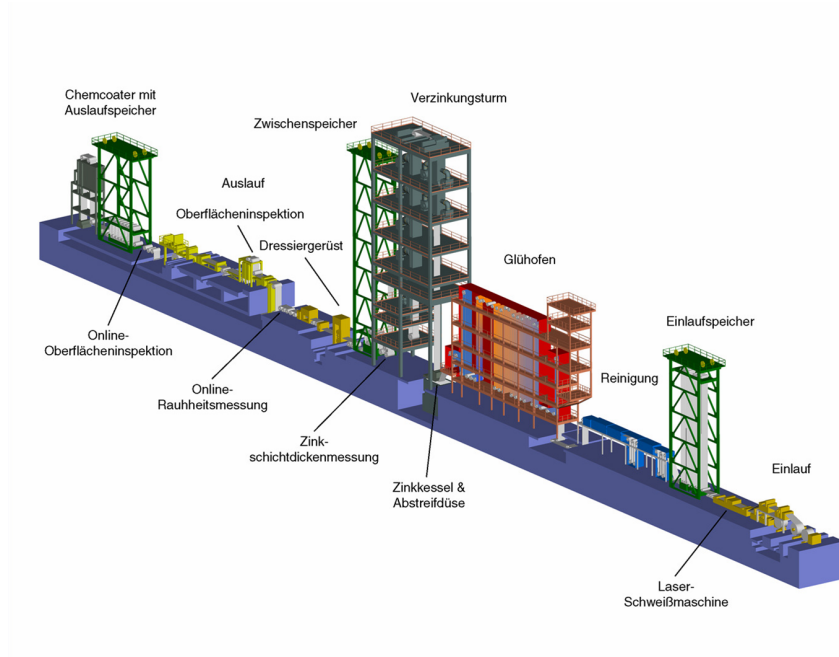


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Bandbeschichtungsanlage der Thyssen-Krupp Steel Europe AG am Standort Dortmund [11].

Aufgrund verschiedenster Anforderungen hat sich ein breites Spektrum an Zinklegierungsüberzügen am Markt etabliert. Im Folgenden soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Überzugslegierungen detailliert eingegangen werden.

Z (Zn-Al-Legierungen)

Der Hauptlegierungsbestandteil bei einem HDG-Überzug ist Aluminium, wobei der Mengenanteil im Schmelzbad zwischen 0,15 % und 0,25 % variiert. Wird Bandstahl in eine Zn-Al-Legierungsschmelze geführt, bildet sich initial an der Grenze Stahl/Überzug eine dünne Fe_2Al_5 -Schicht ($\sim 50\text{-}200\text{ nm}$) auf der Substratoberfläche aus. Diese intermetallische Phase fungiert als Haftvermittler zwischen dem Bandstahl und dem Zinklegierungsüberzug und verhindert eine weitere Diffusion des Eisens in den Überzug, die zu schlecht haftenden Fe-Zn-Phasen auf dem Eisensubstrat führt [10]. Neben haftvermittelnden Eigenschaften erfüllen Aluminiumzusätze auch einen dekorativen Zweck, da bereits Mengen von 0,1 % ausreichen, um den Überzügen einen deutlichen Glanz zu verleihen [12]. Ferner bildet sich während des Abkühlens der Zn-Al-Schmelze auf der Überzugs Oberfläche eine sehr dünne Al-Oxyhydroxid Passivschicht ($\sim 2\text{-}3\text{ nm}$) aus, welche die Oberflächenchemie solcher Überzüge entscheidend bestimmt [13][14].

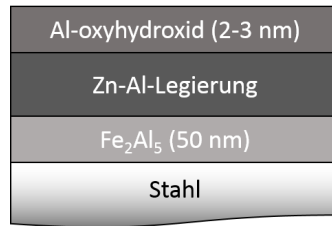


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch einen HDG-Überzug und dem darunter liegenden Stahl. Neben der Fe₂Al₅-Legierung an der Grenzfläche zwischen dem Überzug und dem Stahl ist die dünne Al-Oxyhydroxid Deckschicht dargestellt [14].

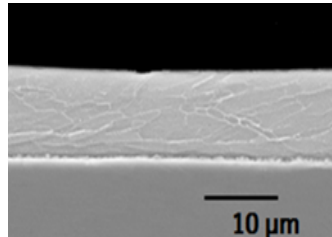


Abbildung 2.3: Querschliff eines Z-Substrats. Neben der Fe₂Al₅-Legierung an der Grenzfläche zwischen dem Überzug und dem Stahl ist der Zn-Al-Überzug dargestellt.

ZM (Zn-Al-Mg-Legierungen)

Die Hauptlegierungsbestandteile eines ZM-Überzugs sind Zink, Aluminium und Magnesium. Der Überzug wurde 2007 bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG unter dem Markennamen ZMg EcoProtect™ entwickelt [15]. Durch ca. 1 % Magnesium in der Schmelze entsteht eine untereutektische Zusammensetzung mit primär ausgeschiedenen zinkreichen Mischkristallen (Zn-MK) und ein Eutektikum aus Zn-MK mit der intermetallischen Phase Mg₂Zn₁₁, die peritektisch gebildet wird. Die Bildung der Mg₂Zn₁₁-Phase wird bei schneller Abkühlung unterdrückt, wodurch eine metastabile eutektische Struktur aus Zn-MK und MgZn₂ entsteht [15][16][17]. Hinsichtlich korrosionsschützender Eigenschaften ist der Überzug konventionellen Zn-Al-Legierung deutlich überlegen und erlaubt so eine äquivalente Schutzwirkung bei gleichzeitig reduzierten Überzugsdicken [18]. Untersuchungen haben gezeigt, dass das Auflösungsverhalten der Mg₂Zn₁₁- und MgZn₂-Phase im Vergleich zum Zink deutlich inhibiert ist, da sich eine passivierende Schutzschicht ausbildet [19].

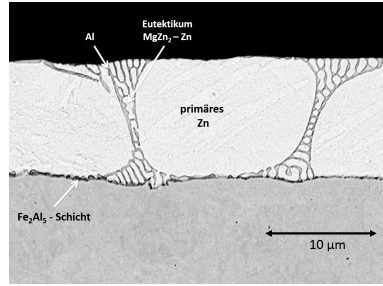
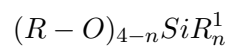


Abbildung 2.4: Querschliff eines ZM-Substrats. Neben der Fe_2Al_5 -Legierung an der Grenzfläche zwischen dem Überzug und dem Stahl ist das MgZn_2 -Zn-Eutektikum dargestellt [15].

2.2 Alternative Vorbehandlungssysteme

2.2.1 Organosilane

Auf der Suche nach Alternativen zu toxischen und schwermetallhaltigen Vorbehandlungssystemen (Chromatierungen, Phosphatierungen) wurden Organosilane früh als leistungsfähige Substanzklasse identifiziert, die den Haftungsverbund zwischen einem metallischen Substrat und einem organischen Polymer signifikant verbessern können. Da die Adhäsion zwischen Metall/Haftvermittler/Polymergrenzflächen auf Basis von kovalenten Wechselwirkungen erfolgt, ist es zwingend notwendig, dass die eingesetzten Organosilane funktionelle Gruppen besitzen, die über stabile kovalente Bindungen an das organische Polymer anbinden [20]. Diese Gruppe von organofunktionellen Silanen enthält einen oder mehrere nicht-hydrolysierbare Substituenten (R^1), die an das Siliziumatom gebunden sind. Die allgemeine Struktur dieser Verbindungen ist wie folgt:



Die Si-C-Bindung zeichnet sich aufgrund ihrer weitgehend unpolaren Natur durch ihre große Stabilität und geringe Reaktivität aus. Die funktionellen Gruppen werden hierbei eng auf das anzubindende Lacksystem abgestimmt (z.B. Amino-, Urethan-, Epoxy-Funktion, etc.). Darüber hinaus wirken Organosilane aufgrund ihrer hydrophoben Si-O-Si-Bindungen und Alkylreste als passivierende Oberflächenbeschichtung, die den Korrosionsschutz auch ohne zusätzliche organische Beschichtung erhöht [21][23][24].

Die Struktur des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilans (γ -GPS) ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die enthaltene Epoxy-Funktion stellt einen hervorragenden Reaktionspartner für diverse organische Beschichtungen dar und wurde in der Vergangenheit intensiv als Kopplungsmolekül auf verschiedenen metallischen Substraten untersucht [25][26][1]. Ferner findet es gegenwärtig verbreitet Anwendung in einer Vielzahl von chemischen Produkten und ist kostengünstig und zuverlässig im großtechnischen Maßstab zu beziehen.

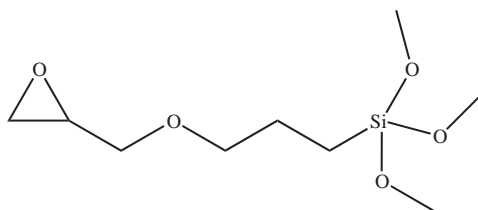


Abbildung 2.5: 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (γ -GPS).

Eine mögliche Kopplungsreaktion zwischen einer γ -GPS-funktionalisierten Metalloberfläche und einem kathodischen Tauchlack ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die primäre Aminogruppe des Lacks reagiert mit der Epoxidgruppe des Haftvermittlers zu einem sekundären Amin. Dieses kann anschließend mit einem anderen Epoxidring weiterreagieren.

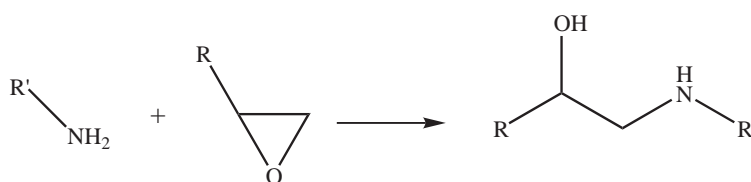


Abbildung 2.6: Kopplungsreaktion eines Epoxids mit einem Amin.

Ausgehend von diesen molekularen Precursoren wird über einen sogenannten Sol-Gel-Prozess ein Hybrid-Netzwerk gebildet, das den Haftungsverbund zwischen zwei Materialien verbessert sowie den Korrosionsschutz im Falle von Metallen erhöht. Dieser Prozess beinhaltet die Hydrolyse der Organosilane unter Abspaltung der jeweiligen Alkohole sowie die Kondensation zwischen den OH-funktionalisierten Precursormolekülen zu stabilen Oligomeren mit Si-O-Si-Einheiten. Der anschließende Trocknungsprozess führt

schließlich zum anorganisch-organischen Hybrid-Netzwerk [27].

Aufgrund der hohen Elektronegativität des Siliciums ($EN = 1,74$) läuft die Hydrolyse der Alkoxysilane, im Vergleich zu anderen elektropositiveren Metallen (z.B. $Ti(OR)_4$), relativ langsam ab. Durch die Zugabe von basischen, sauren oder nukleophilen Katalysatoren kann die Geschwindigkeit der Hydrolyse allerdings deutlich erhöht werden. In Abbildung 2.7 ist schematisch der Reaktionsablauf unter sauren Bedingungen dargestellt [28].

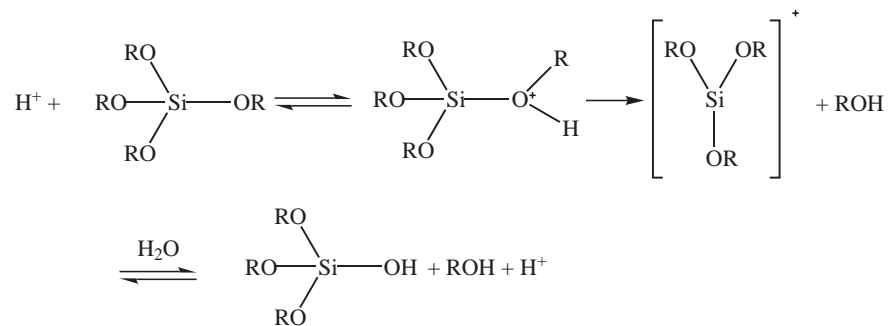


Abbildung 2.7: Reaktionsmechanismus der sauren katalysierten Hydrolyse von Organosilanen.

Im ersten Schritt erfolgt die Protonierung einer Alkoxygruppe mit anschließender nukleophiler Substitution unter der Anlagerung eines Wassermoleküls und Abspaltung eines Alkohols. Im Fall der basischen Katalyse erfolgt ein nukleophiler Angriff von Hydroxylionen am Si-Atom. Während des Reaktionsverlaufs kommt es dabei zur Bildung eines anionischen, trigonal-bipyramidalen Übergangszustandes. Die Silanolbildung läuft nach dem S_N2 -Mechanismus unter Inversion des Tetraeders ab. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit des nukleophilen Angriffs von der Elektronendichte am Reaktionszentrum und von der Größe des Substituenten R ab. Den Reaktionsmechanismus der basisch katalysierten Hydrolyse gibt Abbildung 2.8 wieder [29].

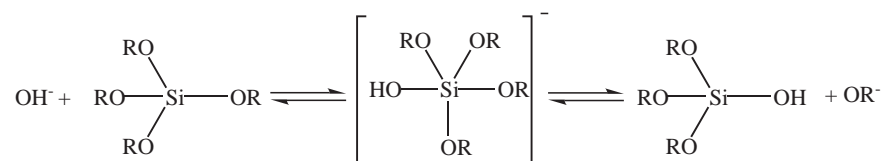


Abbildung 2.8: Reaktionsmechanismus der basisch katalysierten Hydrolyse von Organosilanen.

Der Hydrolyseprozess der Organosilane läuft schrittweise ab, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der bereits hydrolysierten Gruppen abnimmt [30]. Der Kondensationsprozess zwischen den hydrolysierten Silanolen ist hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit v_{rel} ebenfalls pH-abhängig. In Abbildung 2.9 ist der Effekt des pH-Wertes auf die Kondensations- und Hydrolysegeschwindigkeit für ein Tetraalkoxy-silan graphisch dargestellt [31]. Bei einem pH-Wert von 4 hat die Reaktionsrate der Kondensation ein Minimum und steigt bei höheren Werten wieder an. Bertelsen und Boerio [32] konnten mittels einer Kombination aus ^{29}Si NMR-, Schwingungsspektroskopie und Haftungsversuchen an (γ -GPS)-modifizierten Aluminium/Polymergrenzflächen zeigen, dass die Haftungsverbesserung als Funktion des Kondensationsgrads der eingesetzten Organosilane verstanden werden kann. Ab einer Oligomerkonzentration von 60 % nahm die ermittelte Risslänge signifikant zu. Um solche Kondensationsreaktionen zu vermeiden, ist es vorteilhaft, wässrige Lösungen zu verwenden, die ca. 1 Gew. % des Organosilans enthalten [33].

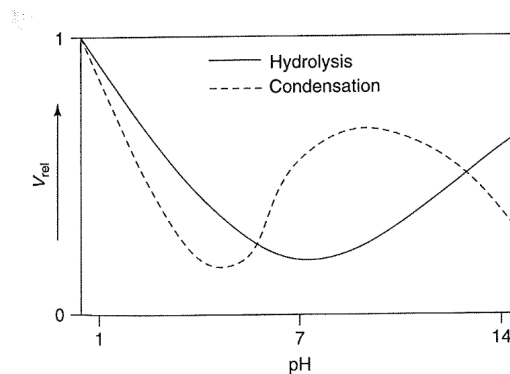


Abbildung 2.9: pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer wässrigen Organosilanlösung [31].

Die Anbindung der Silanole an der Metalloxidoberfläche erfolgt anschließend über eine Kondensationsreaktion mit terminalen OH-Gruppen der Metalloxidoberfläche. Studien von Pluedemann et al. [34] haben gezeigt, dass eine hohe Dichte an Hydroxyl-Gruppen auf der Substratoberfläche vorteilhaft für eine Anbindung der Haftvermittler ist. Allerdings kommt es im ersten Schritt nicht direkt zu einer kovalenten Anbindung, sondern zu schwachen Wasserstoffbrückenwechselwirkungen. Erst der nachfolgende Trocknungsprozess führt zu einer direkten kovalenten Anbindung zwischen dem Organosilan und

dem Substrat. Durch weitere Kondensationen (dem sog. Cross-Linking) der nun kovalent an die Oberfläche gebundenen Silan-Reste untereinander kommt es zur Ausbildung einer netzwerkartigen Struktur [35][36]. Zur Verdeutlichung des Prozesses, ausgehend von der Hydrolyse der Organosilane bis zur kovalenten Anbindung an ein metallisches Substrat, ist in Abbildung 2.10 der Reaktionsmechanismus schematisch dargestellt.

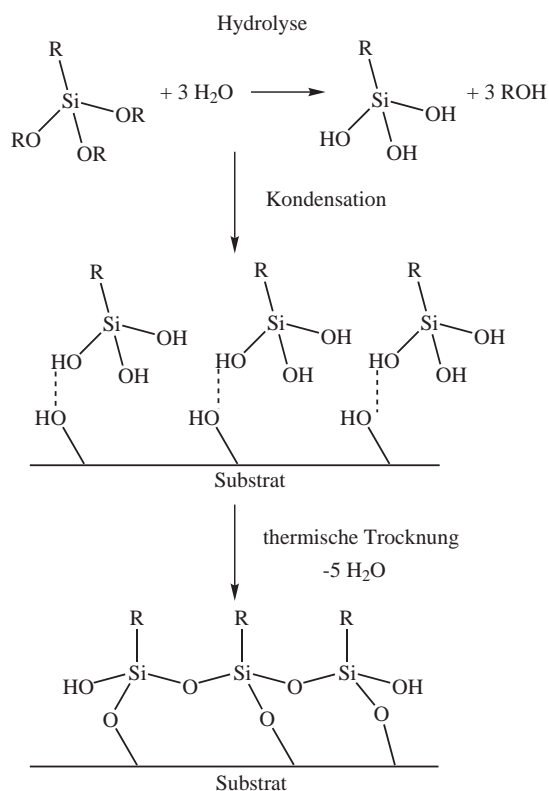


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Silanierungsprozesses eines metallischen Substrats.

Die Anbindung an das organische Polymer erfolgt über die funktionelle Gruppe des Alkoxysilans. Allerdings zeigten Pluedemann et al. [37], dass die Adhäsion zwischen der Sol-Gel-Schicht und der polymeren Beschichtung nicht ausschließlich von starken, kovalenten Bindungen determiniert ist. Die Studien zeigten, dass es zur thermisch induzierten Ausbildung eines Copolymers kommt, wenn die Sol-Gel-Schicht kompatibel zu dem Bindemittel der organischen Beschichtung ist. Falls keine geeigneten funktionellen Reaktionspartner zur Verfügung stehen, kommt es zur Bildung eines interpenetrierenden polymeren Netzwerkes während des Einbrennens (schematisch dargestellt in Abbildung 2.11).

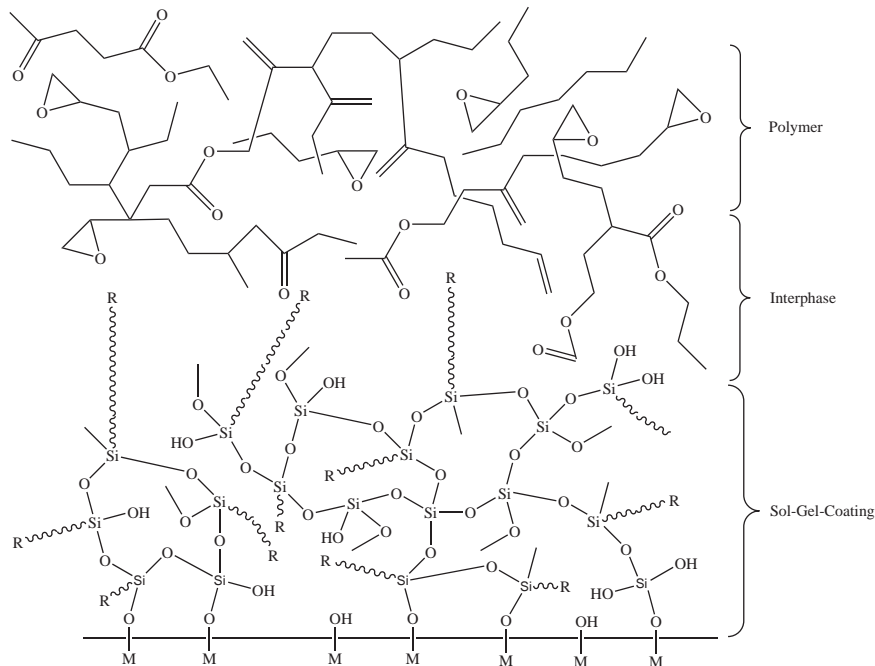


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Interaktion zwischen einer metallgebundenen Silan Sol-Gel-Schicht und einem organischen Polymer [27].

2.2.2 Zr-basierende Konversionsschichten

Der Einsatz von Zr-basierenden Konversionsschichten zum Korrosionsschutz von metallischen Substraten wird seit den späten 90er Jahren des 20. Jahrhunderts untersucht. Neben der technischen Entwicklung solcher Systeme wurden parallel verschiedene Arbeiten publiziert, deren Fokus sowohl in der oberflächenanalytischen als auch in der elektrochemischen Charakterisierung der Zr-basierenden Konversionsschichten lag. Während akademische Publikationen, die sich mit der Vorbehandlung von Aluminium- und Magnesiumsubstraten beschäftigen, sehr umfangreich sind, fällt die Anzahl ähnlicher Studien auf technisch relevanten verzinkten Stahloberflächen deutlich geringer aus.

Puomi et al. [6][7] untersuchten verschiedene kommerzielle Zr-Konversionslösungen auf ihre Leistungsfähigkeit hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung. Als Substrate wurden verschiedene Zinklegierungsüberzüge (HDG, Galfan) auf Stahlband verwendet. Sie identifizierten die Temperatur der Badlösung und die Immersionszeit als die entscheidenden Parameter für die gebildeten ZrO_2 -Schichten (Homogenität, Schichtdicke) und deren Schutzwirkung unter korrosiver Belastung. Anhand von GD-OES Tiefenprofilen

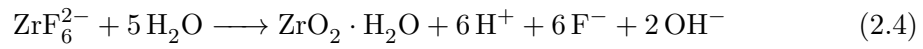
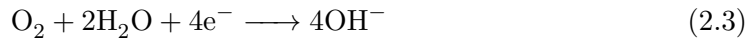
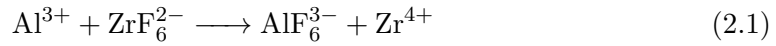
konnten sie zeigen, dass die gebildeten Schichtdicken auf Galfan-Überzügen deutlich höher (~ 400 nm) sind, als auf konventionellen HDG-Überzügen (~ 50 nm). Aufgrund des Einsatzes kommerzieller Konversionslösungen, deren Inhaltsstoffe weitestgehend unbekannt sind, konnten allerdings keine Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen der Bad- und Oberflächenchemie sowie der resultierenden Konversionsschicht diskutiert werden.

Die Untersuchung der Schichtbildung von dünnen Zr-basierenden Konversionsschichten sowie deren Barriereigenschaften auf verzinktem Stahlband stand im Fokus der Untersuchung von Stromberg et al. [38]. Mittels Dip-Coating wurden dünne Schichten aufgebracht, die definierte Schichtdickengradienten aufwiesen. Unter Bedingungen hoher relativer Feuchte, ausgehend von einem elektrolythaltigen, unbeschichteten Defektbereich, zeigten die so vorbehandelten und lackierten Substrate eine signifikante Reduktion der Delaminationsgeschwindigkeit. In Übereinstimmung mit Mohammadloo et al. [39] nahm allerdings die Barrierewirkung mit längerer Beschichtungszeit signifikant ab. Stromberg et al. begründete den Einbruch der Barrierewirkung mit einer Überätzung der Konversionsschicht im sauren Milieu der Badlösung, die zu einer defektreichen und porösen Struktur der ZrO_2 -Schicht führte. Andere Arbeiten [40][41][42] zeigten mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen, dass Mikrorisse für die verschlechterten Barriereigenschaften verantwortlich sind, die in Folge von Entwässerungsprozessen oder inhomogenem Schichtwachstum auftreten können und bis zum metallischen Grundsubstrat reichen.

Während in diesen Publikationen der Fokus auf anwendungstechnischen Parametern lag, untersuchten Nordlien et al. [43], Lunder et al. [44] und Andreatta et al. [45] den ZrO_2 -Schichtbildungsmechanismus auf Aluminiumlegierungen der Gruppe 6xxx¹ im Detail. Mittels oberflächenanalytischer (FE-REM, TEM) sowie komplementärer elektrochemischer Messverfahren (SKPFM, Ruhepotentialmessungen) konnte gezeigt werden, dass das initiale Schichtwachstum an eingebetteten intermetallischen Partikeln (Fe, Mn und Si) im Aluminium startet. Diese Domänen sind hinsichtlich ihres Standard-

¹Aluminiumlegierungen können nach dem Bezeichnungssystem EN 573-3/4 eindeutig zugeordnet werden. Die erste Ziffer gibt das Hauptlegierungselement und damit die Legierungsgruppe an. Die weiteren Ziffern sind Zählnummern die in Anlehnung an bereits bestehende Legierungen vergeben werden. Die Hauptlegierungselemente der Gruppe 6xxx sind Magnesium und Silicium.

elektrodenpotentials deutlich edler als die sie umgebende Aluminiummatrix. Wird das zu beschichtende Substrat in das saure Konversionsbad getaucht, löst sich das Aluminium, unter paralleler Protonen- und Sauerstoffreduktion an den intermetallischen Partikeln, anodisch auf. Diese lokalen kathodischen Teilreaktionen führen zu einer Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich und infolge dessen zur Bildung der Zr-Konversionsschicht. Die relevanten Reaktionsgleichungen der ZrO_2 -Schichtbildung sind in den Gleichungen (2.1) (Anbeizung und Entfernung der nativen Oxidschicht), (2.2) und (2.3) (pH-Shift an der Grenzfläche Metall/Konversionslösung) und (2.4) (ZrO_2 -Schichtbildung) dargestellt.



Einen ähnlichen, lokal induzierten Schichtbildungsmechanismus postulierten Verdier et al. [46] 2006 für die Magnesiumlegierung AM60. Mit Hilfe lateral, hochaufgelöster EDX-Mappings konnten sie zeigen, dass die Konversionsschicht bevorzugt auf aluminium- und manganreichen Arealen abgeschieden wird. Auch in diesem Fall wird die Schichtbildung insbesondere als Folge der Sauerstoffreduktion bzw. des pH-Anstiegs an den lokalen Mikro-Kathoden diskutiert. Interessanterweise waren die lokalen Anoden (magnesiumreiche α -Phasen) unter den untersuchten Bedingungen nicht beschichtet, d.h. unter korrosiven Bedingungen sollten diese Bereiche primäre Defektstellen darstellen. Im zweiten Teil der Studie beschäftigten sich die Autoren mit dem Zusammenhang zwischen den gebildeten ZrO_2 -Schichten und dem Fluoridgehalt in der Konversionslösung. Dabei stellte sich hinsichtlich der Schichtbildung heraus, dass zu hohe Gehalte an aggressiven Fluorid-Ionen diese behindern. Eine mögliche Ursache dieses Verhalten könnte auf die sehr niedrigen pH-Werte (1,1 - 2,2) der untersuchten Konversionslösungen zurück zu führen sein.

Dass neben der Mikrostruktur der metallischen Überzüge und der damit einhergehenden elektrochemischen Heterogenität auch andere Faktoren bei der Filmbildung eine Rolle spielen, zeigte eine Untersuchung von Taheri et al. [47]. Die Schichtbildungskinetik der Konversionsschichten wurde in Abhängigkeit der terminalen OH-Dichte auf dem Zinks substrat sowie deren Rauheit mit Hilfe von XP-Elementspektren, AES-Tiefenprofilen, AFM und *in situ* Ruhepotentialmessungen untersucht. In Abhängigkeit der unterschiedlichen Vorbehandlungen konnte der hydroxidische Anteil des gebundenen Sauerstoffs auf der Substratoberfläche mittels O1s XP-Elementspektren bestimmt werden. Die Autoren zeigten, dass mit steigender Hydroxyldichte die Schichtdicke der abgeschiedenen Zr-Konversionsschichten ansteigt. Sie nahmen an, dass die hydroxidischen Areale auf der Substratoberfläche ein passives Verhalten in der sauren Konversionslösung besitzen und somit die bevorzugten, kathodischen Schichtbildungszentren darstellen. Komplementäre *in situ* Ruhepotentialmessungen untermauerten diese Hypothese, indem sie zeigten, dass die Zunahme des Potentials während der Konversionsbehandlung abhängig von der Vorbehandlung der Substrate ist.

Adhikari et al. [48] untersuchten in einer umfangreichen Studie ein kommerzielles, phosphatfreies Vorbehandlungssystem auf Zirkoniumbasis. Im Rahmen dieser Studie untersuchten sie die Schichtbildungskinetik dieser Systeme mittels Quarzmikrowaage. Als Substrate wurden Zink-, Aluminium- und Eisensubstrate verwendet. Sie zeigten, dass der Zusatz von Kupfer vorteilhaft für die sich bildende Schichtauflage als Funktion der Zeit ist. Allerdings beschränkten sie sich auf eine rein empirische Betrachtung der Ergebnisse, während der Mechanismus der beschleunigten Schichtbildungsreaktion unbekannt blieb. Die korrosionsschützende Wirkung dieser Vorbehandlungssysteme wurde mithilfe elektrochemischer Impedanzspektroskopie an CRS-Substraten (kaltgewalzter, unverzinkter Stahl) untersucht, die automobiltypisch mittels kathodischem Tauchlack lackiert wurden.

Wertung und Folgerung

Diese Übersicht an ausgewählten Publikationen zeigt, dass Zr-basierende Konversionsschichten prinzipiell auf verschiedenen metallischen Substraten korrosionsschützend wirken. Da es sich allerdings um sehr anwendungsnahe Untersuchungen handelt, wurden

größtenteils kommerzielle Konversionslösungen verwendet, deren vollständige Zusammensetzung unbekannt ist, welche die Diskussion von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nicht ermöglichen.

Fragestellungen hinsichtlich der Schichtbildungsmechanismen wurden zwar für Aluminium- und Magnesiumsubstrate hinreichend beantwortet, allerdings noch nicht für neuartige Zinklegierungsüberzüge (Zn-Al-Mg) für Bandstähle.

Die Verwendung von Verbindungen, die Metallkationen in der Konversionslösung freisetzen und die Schichtbildungskinetik beschleunigen, wurde noch nicht systematisch und mit vollständig bekannten Konversionssystemen untersucht.

Der Einsatz von Alkoxysilanen in solchen Vorbehandlungssystemen, hinsichtlich der Haftungsoptimierung an nachfolgende Lackschichten, findet bis jetzt noch keine Erwähnung in der Literatur.

In Folge dessen sollen die im Rahmen dieser Dissertation dargestellten Ergebnisse insbesondere die substratspezifischen Schichtbildungsmechanismen, die vorteilhafte Verwendung von Schichtbildungsbeschleunigern sowie die positiven Effekte von Haftungsvermittlern in solchen Vorbehandlungssystemen aufklären.

2.3 Elektrochemische Prozesse der Enthftung von organisch beschichtetem Feiblech

Die Delamination von organischen Beschichtungen auf Stahl- oder Eisensubstraten wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht. Stratmann et. al [2] zeigten mittels Impedanzmessungen an der Polymer/Metall-Grenzfläche, dass der Transport von Sauerstoff und Wasser durch das Polymer zur Grenzfläche hin in ausreichend großer Geschwindigkeit abläuft, so dass dies keine ausreichende Limitierung des Korrosionsvorgangs darstellt. Erst die Inhibierung der Ionenpermeation, durch die organische Beschichtung, führt zu einem signifikanten Korrosionsschutz [2]. Kommt es zu einer Beschädigung der organischen Beschichtung bis zum Grundwerkstoff, führt dies zur Ausbildung einer Phasengrenze Metall/Elektrolyt, was zur Auflösung des Metalls unter Bildung von

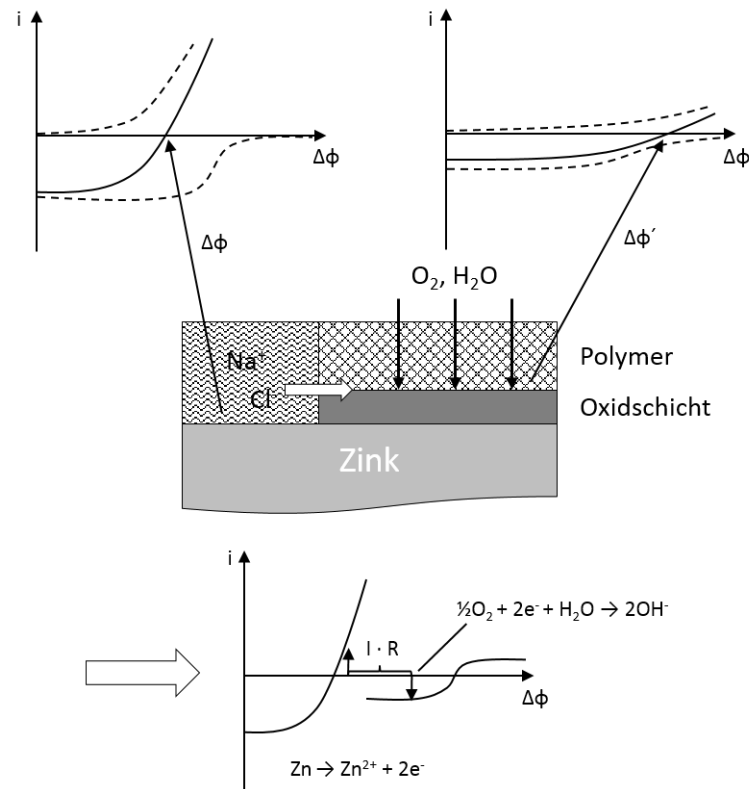
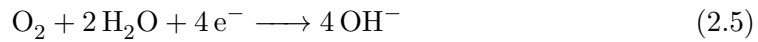


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der elektrochemischen Reaktionen, die zur kathodischen Enthftung von organischen Beschichtungen auf Zink-Substraten führen (i = Stromdichte, $\Delta\phi$ = Galvani-Potentialdifferenz). Zentrales Element: Querschnitt eines mit Na^+ - und Cl^- -Ionen gefüllten Defektbereichs sowie einer intakten Metalloxid/Polymers-Grenzfläche. Die dazugehörigen Polarisationsskizzen sind dargestellt (links oben: Defekt-Bereich, rechts oben: intakte Grenzfläche, unten: galvanische Kopplung beider Bereiche) (nach [52][54]).

Korrosionsprodukten im Defekt führt. Ausgehend davon kommt es zu einer Unterwanderung der angrenzenden Polymerbeschichtung [49]. Die Delaminationskinetik wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst, wobei die umgebende Atmosphäre, die Luftfeuchte, die chemischen und elektronischen Eigenschaften des Metalloxids sowie die Sauerstoffpermeabilität und Adhäsion des Polymers eine entscheidende Rolle spielen [50][51][52][53]. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Delaminationskinetik durch gezielte kathodische Polarisation signifikant gesteigert werden kann [49]. Durch diese Experimente wurde die Sauerstoffreduktion als entscheidende, elektrochemische Teilreaktion des Enthftungsprozesses identifiziert.

In Folge der Sauerstoffreduktion (Gl. 2.5) an der Elektrodenoberfläche kommt es zur Bildung von Hydroxylionen, die zur Alkalisierung des Elektrolyten an der Polymer/Metall-

Grenzfläche führen.



Mittels pH-sensitiver Elektroden sowie der Untersuchung des Elektrolyten konnten pH-Werte zwischen 12-14 gemessen werden [49][55]. Leng et al. [52][53][56] haben durch Messungen mit der Raster-Kelvinsonde von elektrochemischen Reaktionen an Polymer/Eisen-Grenzflächen einen konsistenten Mechanismus der kathodischen Delamination entwickelt. Die Delaminationsprozesse an verzinkten Stahlsubstraten wurden von Fürbeth et al. untersucht [57]. In Abbildung 2.12 sind schematisch die ablaufenden Prozesse dargestellt, die im Falle einer bis auf die Metalloberfläche verletzten Polymerbeschichtung in Gegenwart eines korrosiven Natriumchlorid-Elektrolyten ablaufen.

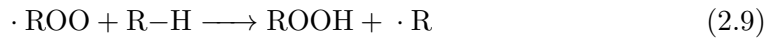
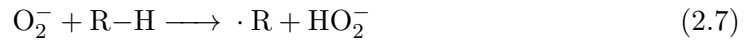
Das Metall löst sich im Defektbereich mit hoher Stromdichte bei parallel ablaufender, ungehemmter Sauerstoffreduktion auf - ein negatives Potential stellt sich ein. Die dabei entstehenden Hydroxylionen initiieren die Delamination der organischen Beschichtung. An der unbeschädigten Metall/Polymer-Grenzfläche laufen diese Teilreaktionen aufgrund der diffusen Doppelschicht stark verlangsamt ab. Das sich einstellende Potential ist in diesem Bereich deutlicher positiver, als im Defekt.

Aufgrund der Kopplung des Defekts und des polymerbedeckten Bereichs mittels Elektrolyten kommt es zur Ausbildung eines galvanischen Elements. Durch die anschließende Diffusion von Ionen erfolgt die Kompaktierung der Doppelschicht und das lokale Potential sinkt ab. Bedingt durch diese Prozesse startet die kathodische Sauerstoffreduktion. Die gebildeten Hydroxylionen führen an der Unterwanderungsfront zu einer negativen Überschussladung, die durch Migration der Alkalikationen entlang der Phasengrenze an der Delaminationsfront kompensiert wird.

Die Enthftung des Polymers wird durch den lokalen Anstieg des pH-Wertes an der Unterwanderungsfront, der zu einem Bindungsbruch zwischen dem Metalloxid und dem Polymer führt, begründet. So fanden verschiedene Arbeitsgruppen Hinweise darauf, dass der Bindungsbruch durch die Verseifung der Polymer/Metalloxid-Bindung verursacht wird. Leidheiser [49] schlug dafür folgendes Reaktionsschema vor:



Ein weiterer denkbarer Enthaftungsmechanismus basiert nicht auf einer Alkalisierung der Grenzfläche, sondern auf der Bildung von hochreaktiven Zwischenprodukten ($\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) [58], die während der Sauerstoffreduktion entstehen können. Für die oxidative Zerstörung der Polymerunterseite wurde folgender Mechanismus postuliert (Punkte stellen radikalische Zwischenstufen dar):



Die oxidative Zerstörung der Polymerunterseite während der kathodischen Delamination konnte von Grundmeier et al. [59] nachgewiesen werden. Die Arbeiten an ultradünnen Plasmapolymeren erlaubten eine Analyse der Metall/Polymer-Grenzfläche mittels XPS.

2.4 Spektroskopie

2.4.1 FTIR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie ist eine bewährte Methode, um die chemische Struktur von dünnen Beschichtungen auf metallischen Substraten zu untersuchen, da IR-Absorptionsbanden charakteristisch für chemische Bindungen sind. Das Verfahren beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und den Dipolen der Moleküle. Neben der Charakterisierung der anorganischen Konversionsschichten wird dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der bifunktionellen Organosilane eingesetzt, welche die Haftvermittlung zur nachfolgenden organischen Beschichtung verbessern sollen. Da die Schichtdicken der applizierten Konversionsschichten im Nanometerbereich liegen, wurden Reflexionsmessungen un-

ter streifendem Einfall durchgeführt. Bei dieser Technik ist die IR-Spektroskopie für dünnste Schichten und Monolagen sensitiv. Da in der Literatur [60][61][62] ausführliche Informationen über die physikalischen Grundlagen der IR-Spektroskopie beschrieben sind, sollen diese nur verkürzt diskutiert werden.

Die IR-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem elektrischen Dipol. Die Strahlungsleistung wird absorbiert, wenn die Frequenz der einfallenden Strahlung mit der Schwingungsfrequenz bestimmter, in der Materie vorhandener Dipole übereinstimmt, d.h. die absorbierten Frequenzen sind charakteristisch für vorhandene Moleküle oder Molekülgruppen. Die absorbierte Energie führt zur Anregung von Molekülrotationen und -schwingungen. Mehratomige Moleküle können folglich mannigfaltige Schwingungen ausführen. Bei linearen Molekülen entspricht deren Zahl $3N - 5$, bei gewinkelten Molekülen $3N - 6$, N entspricht dabei der Zahl der Atome im Molekül. Abhängig vom Symmetrieverhalten und der Schwingungsform kann zwischen verschiedenen Schwingungsmodi unterschieden werden. Im Falle der Valenzschwingung (ν) erfolgt die Schwingung entlang der Bindungsachse, bei Deformationsschwingungen (δ) ändert sich der Valenzwinkel zum Zentralatom. Zusätzlich wird zwischen symmetrischen (Beibehaltung der Molekülsymmetrie; Index: s) und asymmetrischen (Wegfall der Symmetrieelemente; Index: as) Schwingungstypen differenziert. Die Lage einer Absorptionsbande ist abhängig von der Stärke der Schwingungen der beteiligten chemischen Bindungen, die durch die Massen und die Kraftkonstanten der Atome beschrieben werden. Aufgrund von zwischenmolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten und Festkörpern kommt es zu Überlagerungen der Schwingungs- und Rotationslinien, zu sogenannten Absorptionsbanden. Die Intensität einer Absorptionsbande ergibt sich gemäß folgendem Zusammenhang [1]:

$$I \approx E^2 \cdot \mu^2 \quad (2.10)$$

Dabei ist I die Intensität, E die elektrische Feldstärke und μ das Übergangsdipolmoment. Die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden werden üblicherweise in Form der

Wellenzahl cm^{-1} angegeben und ergeben sich wie folgt:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (2.11)$$

mit: κ – Kraftkonstante, μ – reduzierten Masse.

Bei Messungen in externer Reflexion wird die IR-Strahlung (p-polarisiert) in einen Winkel von 80° auf die Probe gelenkt. Sie durchdringt die Konversionsschicht und wird an der Grenzfläche des metallischen Substrats reflektiert. Die Messfläche ist aufgrund des streifenden Einfalls so groß, dass die resultierenden Peakintensitäten, selbst bei sehr dünnen Schichten, ausreichend sind.

2.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) erlaubt die qualitative und zerstörungsfreie Analyse der chemischen Zusammensetzung von Festkörpern und deren Oberflächen sowie die Beobachtung von Atomen und Molekülen, die an der Oberfläche adsorbiert sind [63]. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Methode verwendet, um neben der chemischen Zusammensetzung der abgetrennten Konversionsschichten auch deren Schichtdicken mittels Tiefenprofilierung zu bestimmen.

Das Messprinzip dieses Verfahrens beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Hierbei bewirkt der Beschuss der Substratoberfläche mit hochenergetischer, monochromatischer Röntgenstrahlung die Emission von Photoelektronen aus den Rumpforbitalen der oberen Atomlagen. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie des Elektrons (E_K), der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung ($h \cdot \nu$), der Austrittsarbeit des Spektrometers (Φ_s) und der Bindungsenergie der Elektronen E_{Bind} kann wie folgt dargestellt werden:

$$E_K = h \cdot \nu - E_{Bind} - \Phi_s \quad (2.12)$$

Die Bindungszustände, die chemische Umgebung sowie die Oxidationsstufe sind über die Bindungsenergien der Atome im Material eindeutig zu identifizieren. Die Tiefeninforma-

tion kann zwischen 0,4 und 10 nm variieren und ist abhängig von der Anregungsquelle, des Analysewinkels und der Energie der emittierten Elektronen. Durch den Einsatz einer Ionenkanone kann das Material durch Ar-Sputtern abgetragen werden, so dass die Schichtzusammensetzung als Funktion der Zeit dargestellt werden kann.

2.4.3 Time-of-Flight Sekundärionenmassenspektroskopie (ToF-SIMS)

Die Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) ist ein Verfahren, mit dem Massen von Molekülen oder Atomen bestimmt werden können [64]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Time-of-Flight Sekundärionenmassenspektrometer verwendet (ToF-SIMS). Durch den Beschuss der Probe mit Primärionen (Bi^{3+}) werden durch Ionisationsprozesse Sekundärionen erzeugt. Diese Sekundärionen stellen den eigentlichen Analyten dar, der in einem Flugzeitmassenspektrometer detektiert wird. Dort erfolgt die Massenbestimmung durch Messung der Flugzeit. Dazu werden die Ionen in einem elektrischen Feld beschleunigt und durchlaufen die gesamte Flugstrecke bis zum Detektor, einem Sekundärelektronenvervielfacher.

2.4.4 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) ist das am häufigsten eingesetzte Messverfahren zur Charakterisierung von kristallinen Festkörpern [65]. Im Rahmen dieser Arbeit findet es Anwendung zur Identifikation der Phasenzusammensetzung der eingesetzten Zinklegierungsüberzüge. Bei diesem Verfahren wird ein hochenergetischer, fokussierter Röntgenstrahl unter einem variierenden Winkel Θ auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Ein Detektor erfasst unter dem gleichen Winkel Θ die Streustrahlung und erzeugt das Diffraktogramm als Funktion des Winkels 2Θ . Mathematisch stellt die Bragg-Gleichung den Bezug zwischen der Kristallstruktur und dem Diffraktogramm dar:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (2.13)$$

mit: n – Beugungsordnung, λ – Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls, d_{hkl} – Netzebenenabstand, Θ – Beugungswinkel.

Die Bragg-Gleichung ist nur für bestimmte Winkel lösbar. Bei diesen Winkeln kommt es zur konstruktiven Interferenz, wodurch sich der Netzebenenabstand d_{hkl} berechnen lässt, der für die Bestimmung der Gitterkonstanten (a, b, c) und der Millerschen Indizes erforderlich ist. Diese Daten sind charakteristisch für kristalline Festkörper und können somit zur eindeutigen Identifikation verwendet werden.

2.5 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

2.5.1 Stromdichte-Potential-Messungen

Da es sich bei der korrosiven Zersetzung eines metallischen Substrates um eine elektrochemische Reaktion handelt, kann das Messverfahren der Stromdichte-Potential-Messung genutzt werden, um die korrosionshemmenden Eigenschaften der applizierten ZrO_2 -Schichten zu charakterisieren. Nachfolgend sollen, zum besseren Verständnis der Methodik, alle wichtigen Kenngrößen einer solchen Messung diskutiert werden.

Wird ein Metall (Me) in einen Elektrolyten getaucht, stellt sich folgendes Gleichgewicht an der Phasengrenze Me/Elektrolyt zwischen Me, den ionischen Spezies Me^{z+} und Elektronen ein:



Dieses elektrochemische Gleichgewicht stellt sich aus der gleich schnell und entgegengesetzt ablaufenden kathodischen ($\text{Me}^{z+} + ze^- \longrightarrow \text{Me}$) und anodischen ($\text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{z+} + ze^-$) Teilreaktion ein. Die Summe des entsprechenden kathodischen und anodischen Teilstroms beträgt Null, das Gleichgewichts-Elektrodenpotential (oder Nernstpotential bzw. Open circuit potential, (OCP)) stellt sich ein. Wird das Gleichgewicht von außen durch Anlegen eines elektrischen Potentials gestört, stellt sich ein messbarer (Brutto-)Stromfluss ein, da - abhängig vom Vorzeichen des Potentials - die Kinetik einer der beiden Teilreaktionen beschleunigt und die der entgegengesetzten Teilreaktion verlangsamt wird. Die Differenz zwischen Nernstpotential φ_O und von außen angelegtem

Potential φ wird als Überspannung η bezeichnet.

$$\eta = \varphi_O - \varphi \quad (2.15)$$

Die Summe aus anodischer und kathodischer Teilstromdichte sowie deren Abhängigkeit von der Überspannung η_D ist die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung [66]:

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad (2.16)$$

mit der Durchtrittsströmungsdichte j_D , der Austauschstromdichte j_o , dem Durchtrittsfaktor α , der Ladungszahl z , der Faraday-Konstanten F , der allg. Gaskonstanten R , der Temperatur T in Kelvin und der Durchtrittsüberspannung η_D .

Dabei sind j_D^+ die anodische und j_D^- die kathodische Teilstromdichte:

$$j_D^-(\eta) = -j_o \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_D \right] \quad (2.17)$$

$$j_D^+(\eta) = j_o \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \right] \quad (2.18)$$

In Anlehnung an Allen und Hickling [67] kann die Butler-Volmer-Gleichung umgeformt werden zu:

$$\log \frac{j_D}{1 - \exp \left[\frac{F}{RT} \eta_D \right]} = \log j_o - \frac{\alpha F}{RT \ln 10} \eta_D \quad (2.19)$$

Für vergleichsweise kleine Werte der Überspannung kann der zweite Summand gegenüber $\log j_o$ vernachlässigt werden,

$$\log \frac{j_D}{1 - \exp \left[\frac{F}{RT} \eta_D \right]} \approx \log j_o \quad (2.20)$$

so dass die Austauschstromdichte numerisch für gemessene Wertepaare j_D und η_D nach Entlogarithmieren berechnet werden kann. Im Folgenden wird die Austauschstromdichte

als Korrosionsstromdichte i_{corr} bezeichnet.

2.5.2 Raster-Kelvin-Sonde (SKP)

Die Raster-Kelvin-Sonde ist ein orts aufgelöstes und zerstörungsfreies Messverfahren, das die Voltapentialdifferenz $\Delta\Psi$ zwischen einer Messnadel und der zu untersuchenden Substratoberfläche misst [2][68][69].

Die Nadel, die um eine Gleichgewichtslage schwingt, wird in einem definierten Abstand über der zu untersuchenden Probenoberfläche positioniert. Da die Nadel und Probe leitend verbunden sind, bildet sich ein Kondensator zwischen der Nadel und der Probenoberfläche, dessen Kapazität durch folgenden Zusammenhang gegeben ist:

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d_0 + \Delta d \sin(\omega t)} \quad (2.21)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ , der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Fläche A der Spitze der Messnadel, der Distanz d_0 zwischen der Substratoberfläche und der Messnadel, der Amplitude Δd sowie der Schwingungsfrequenz der Messnadel ω .

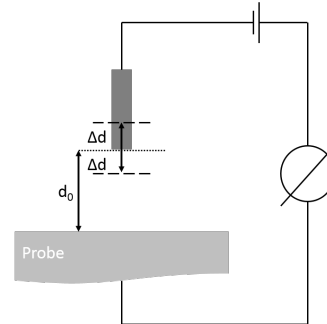


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Kelvin-Sonden-Messung [68][54].

Durch eine Lautsprechermembran wird die Nadel in Schwingung versetzt. Diese Abstandsänderung führt zu einer sinusförmigen Kapazitätsänderung, die zur Ausbildung eines Wechselstroms i_{AC} im äußeren Stromkreis führt :

$$i_{AC} = \Delta\Psi \frac{dC}{dt} \quad (2.22)$$

Durch eine Gegenspannung U kann die Voltapentialdifferenz kompensiert werden, mit der Konsequenz, dass der Wechselstrom auf Null geregelt wird. Nach folgendem Zusammenhang:

$$i_{AC} = (\Delta\Psi - U) \frac{dC}{dt} \quad (2.23)$$

ist die extern angelegte Spannung gleich der bestehenden Voltapentialdifferenz $\Delta\Psi$. Das gemessene Potential kann nach der Kalibrierung gegen ein bekanntes Potential-System wie Cu/CuSO₄ [52] auf die Standardwasserstoff-Elektrode bezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Technik verwendet, um Potentialänderungen von Zink-Legierungsoberflächen nach der Beschichtung mit Konversionsschichten zu charakterisieren. Darüber hinaus werden Delaminationsuntersuchungen an Mehrschichtsystemen durchgeführt, um die Korrosionsstabilität an solchen Verbundsystem untersuchen zu können [38][70][53][56].

2.6 Mikroskopie

2.6.1 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Das Raster-Elektronenmikroskop (REM) erlaubt eine detaillierte Analyse der Oberflächenstruktur von abgeschiedenen Konversionsschichten auf verzinkten Stahlsubstraten [71][72]. Um mikroskopische Strukturen abzubilden, rastert ein fokussierter Elektronenstrahl, unter der Verwendung von Ablenkspulen, die Probenoberfläche in x- und y-Richtung ab. Die durch den Strahl zur Emission angeregten Sekundär- und Rückstreuelektronen stellen die Informationsquelle zum Bildaufbau dar. Das konventionelle REM erzeugt den Elektronenstrahl in einer Vakuumsäule mittels Glühkathode, an der zur Beschleunigung der Elektronen eine Spannung zwischen 1-50 kV angelegt wird. Hochauflösende Feldemissions-Rasterelektronenmikroskope verwenden entweder kalte Feldemission, bei der aus einer sehr feinen Wolframspitze durch Anlegung einer hohen elektrischen Feldstärke Elektronen heraustunneln oder thermische Feldemission, bei der eine Schottky-Kathode geheizt wird. Mittels Magnetspulen in der Vakuumsäule wird der Elektronenstrahl fokussiert und auf die Probe gelenkt. Abhängig von der Beschleunigung

nigungsspannung U kann die theoretische Auflösung mit der de-Broglie Wellenlänge des Elektrons λ berechnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot \nu} = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot U}} \quad (2.24)$$

mit λ der de-Broglie Wellenlänge, der Planck-Konstante h , m der Masse, ν der Geschwindigkeit, m_e der Masse des Elektrons, die Ladung des Elektrons e und der Beschleunigungsspannung U .

Die theoretische Auflösung beträgt für Elektronen, die mit 1 kV beschleunigt werden 38 pm. Aufgrund von apparativen Gegebenheiten können bei dem heutigen Stand der Technik durch die Detektion von Sekundärelektronen Auflösungen unter 10 nm erreicht werden. Die von der Oberfläche emittierten Elektronen werden in Abhängigkeit ihrer Energie in Sekundärelektronen (< 50 eV) und Rückstreuelektronen (> 50 eV) unterteilt. Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Wechselwirkungen mit der Atomhülle der Oberflächenatome des Probenmaterials (Ionisation). Aufgrund ihrer geringen Energie und Reichweite stammen sie aus sehr niedrigen Oberflächenschichten (0,5 – 2 nm) und eignen sich somit insbesondere zur Charakterisierung von dünnen Filmen. Die Detektion solcher niedrig-energetischer Elektronen erfolgt unter der Verwendung von Kammer- oder Inlense-Detektoren. Kammer-Detektoren verwenden zum Nachweis von Sekundär- und Rückstreuelektronen Everhart-Thornley-Detektoren, die aus einer Kombination eines Szintillators und eines Photomultipliers aufgebaut sind. Treffen Elektronen auf den Szintillator, erzeugen sie dort Photonen, die in einem Photomultiplier vervielfacht werden. Dieses Signal wird in ein elektrisches Signal umgewandelt und zur Bildsteuerung verwendet. Inlense-Detektoren weisen die detektierten Elektronen über einen Halbleiterdetektor nach. Da der Arbeitsabstand zwischen Probe und Elektronenoptik nur wenige Millimeter beträgt, werden die Elektronen substratnah detektiert. Dies führt im direkten Vergleich zu einem Kammer-Detektor zu einer höheren Auflösung der Oberflächenmorphologie.

2.6.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) gehört zu den Rastersonden und ermöglicht die Darstellung von Oberflächentopographien einer Probe im μm -Maßstab [73]. Unter Verwendung einer Spitze, die auf einem flexiblen Cantilever positioniert ist, wird die Probenoberfläche zeilenweise abgerastert. Die Spitze wird dabei auf wenige 100 nm soweit an die Oberfläche geführt, dass es zu van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Cantileverspitze kommt. Diese Kräfte führen zu einer vertikalen Auslenkung des Cantilevers. Diese Auslenkung wird über einen auf den Cantilever gerichteten Laserstrahl detektiert und in ein 3D-Bild umgesetzt. Das Rasterkraftmikroskop bietet verschiedene Modi an, mit denen eine Probe abgerastert werden kann.

Im Tapping-Modus wird der Cantilever unter Verwendung eines Piezo-Elements zur lateralen Oszillation in z-Richtung angeregt. Die Auslenkungsamplitude beträgt ca. 20 nm, wenn die Nadel nicht mit der Probe in Kontakt steht. Bei Annäherung der schwingenden Nadel an die zu untersuchende Probe kommt es zur Abnahme der Oszillation, die für die Abbildung der Oberflächentopographie genutzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen in diesem Modus durchgeführt.

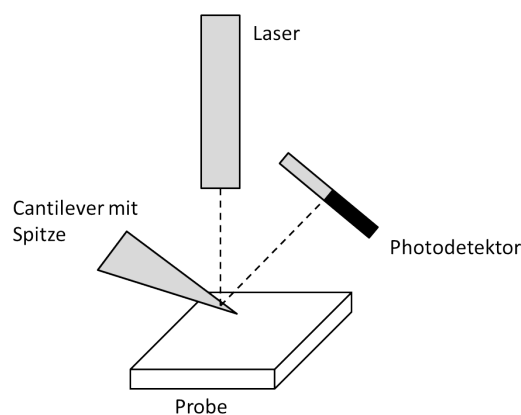


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Raster-Kraft-Mikroskops.

3 Experimentelles

3.1 Daten der eingesetzten Untersuchungsverfahren

3.1.1 FTIR-Spektroskopie (FT-IRRAS)

FTIR-Messungen wurden an einem BioRad Excalibur Spectrometer FTS 3000 durchgeführt. Das Spektrometer wurde kontinuierlich mit trockenem Stickstoff gespült. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Als Detektor wurde ein DTGS-Detektor (DTGS, deuteriertes Triglycinsulfat) verwendet. Die Anzahl der aufgenommenen Spektren betrug 512 Scans. Die Messungen in externer Reflexion wurden bei 80° zur Oberflächennormalen unter der Verwendung eines Polarisators (p-Polarisation) durchgeführt.

3.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS-Messungen wurden an einem Quantum 2000 ESCA Microprobe der Firma Physical Electronics durchgeführt. Als Primärquelle wird monochromatische $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung mit einer Strahlgröße von $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Standardmesswinkel von 45° verwendet. Das C1s Signal (Bindungsenergie, $\text{BE} = 284,8\text{ eV}$) wurde als interne Referenz für alle Spektren verwendet. Die Quantifizierung aller Elemente erfolgte auf Basis der Übersichtsspektren. Die Spektren haben eine Auflösung von $0,1\text{ eV}$ bei einer Passierenergie von $46,95\text{ eV}$. Tiefenprofile wurden mittels Ar-Ionensputtern bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV unter einem Winkel von 45° durchgeführt. Die Tiefenkalibration erfolgte mittels eines SiO_2 -Standards bekannter Dicke.

3.1.3 Sekundärionenmassenspektroskopie (ToF-SIMS)

ToF-SIMS-Messungen wurden an einem ToF-SIMS V der Firma ION-TOF GmbH durchgeführt. Als Ionenquelle dient ein Bismutcluster. Alle Messungen erfolgten mit Bi^{3+} -Ionen mit einer Energie von 25 keV. Die Massenauflösung beträgt $m/\Delta m = 6000$. Der Strahldurchmesser beträgt ca. 3-5 μm . Die Primärionendosis liegt bei 5×10^{12} Ionen pro Quadratzentimeter. Die Messfläche beträgt 400 μm x 400 μm mit einer Auflösung von 256^2 Pixeln.

3.1.4 Elektrochemie

Die Ruhepotential- und Stromdichte-Potential-Messungen wurde mit Hilfe eines IM6 Potentiostaten der Firma Zahner Messtechnik durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet. Als Messzelle kam eine EG & G-Messzelle mit einer Messfläche von 1 cm^2 zum Einsatz. Als Elektrolyt wurde 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung verwendet, als Referenzelektrode kam eine Silber-/Silberchloridelektrode mit einer dreimolaren Kaliumchloridlösung als Innenelektrolyt zum Einsatz (+0,209 V_{SHE} bei Raumtemperatur). Ein Platinnetz wurde als Gegenelektrode verwendet. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt mindestens für 15 Minuten mit Sauerstoff gespült. Während der Messungen wurde die Atmosphäre oberhalb des Elektrolyten mit Sauerstoff gespült. Die Stromdichte-Potential-Messungen wurden von -1,1 V_{SHE} bis -0,4 V_{SHE} mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s aufgenommen. Zur statistischen Absicherung der Messergebnisse wurden alle Messungen dreimal durchgeführt.

3.1.5 Raster-Kelvin-Sonde (SKP)

Die SKP-Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Raster-Kelvin-Sonde der Firma Soft-Control durchgeführt. Die Kalibration der Sonde gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) erfolgte mittels einer Cu/CuSO_4 -Elektrode. Die verwendete Cr/Ni-Nadel hat einen Durchmesser von 100 μm . Die gewünschte Atmosphäre (Sauerstoff, Argon oder Raumlauft) wurde mit einem Volumenstrom von 30-40 l/s eingestellt. Um eine maximale Luftfeuchte einzustellen, wurde das verwendete Gas durch zwei mit VE-Wasser gefüllte

Waschflaschen geleitet. Bei Langzeitmessungen wurde in regelmäßigen Intervallen eine Referenzmessung an einer Platinscheibe, zur Überprüfung einer möglichen Drift der Sonde, durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Softwarepaket Origin 9 der Firma OriginLab.

3.2 Probenvorbereitung

Die Entfettung und Reinigung der betrieblich erzeugten Substrate erfolgte mittels einer Bürst- und Spritzentfettungsanlage (Fa. WESERO GmbH). Die Reinigung wurde kontinuierlich und sektoriell durchgeführt. Zuerst erfolgte eine alkalische Spritzentfettung, der sich eine alkalische Bürstentfettung anschloss. Im nächsten Schritt wurden die Proben einer mild-alkalischen Spritzentfettung unterzogen und durchliefen eine vierstufige Kaskadenspülung mit vollentsalztem Wasser. Abschließend erfolgte die Trocknung der Proben im Luftstrom. Die detaillierten Prozessschritte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Prozessschritte der verwendeten Probenreinigung mittels WESERO-Anlage.

Prozesszone	Prozessmedium	Prozessparameter	Dauer [s]
1	Ridoline [®] C72 (Henkel KGaA)	8 g/l, 70 ± 5 °C, pH 11	8
2	Ridoline [®] 1340 (Henkel KGaA)	16-20 g/l, 70 ± 5 °C, pH 9,9	8
3	Entsalztes Wasser	70 ± 5 °C, $\kappa \leq 4 \mu\text{S}/\text{cm}$	8
4	Trocknung im Luftstrom		8

3.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.2: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Hexafluorozirkoniumsäure	technisch	alufinish GmbH & Co. KG
Ammoniumbicarbonat	technisch	alufinish GmbH & Co KG
Eisen(III)-nitrat	zur Analyse	Merck KGaA
Kupfer(II)-nitrat	zur Analyse	Merck KGaA
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	zur Synthese	ABCR GmbH & Co. KG
Natriumsulfat	zur Analyse	Merck KGaA
Natriumchlorid	zur Analyse	Merck KGaA
Essigsäure	zur Synthese	Merck KGaA
Klarlack 923-155		BASF Coatings GmbH
HS-Decklackhärter Normal		BASF Coatings GmbH

4 Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen

4.1 Einleitung

In den letzten 35 Jahren wurde intensiv daran geforscht, die Korrosionsbeständigkeit von feuerverzinktem Feinblech durch Legierungselemente zu verbessern. Die Entwicklung führte zu Zn-Al-Überzügen, deren Aluminiumgehalt deutlich über denen konventioneller feuerverzinkter Substrate liegt. Solche Produkte werden kommerziell unter den Markennamen Galfan (Zn + 5 Gew.% Al) [74] und Galvalume (Zn + 55 Gew.% Al + 1,6 Gew.% Si) [75] vertrieben. Aufgrund des erhöhten Aluminiumgehalts im metallischen Überzug bildet sich an der Oberfläche eine widerstandsfähige Aluminiumoxidschicht aus, die vor einer korrosiven Zerstörung des Überzugs schützt. Neben Aluminium zeigt insbesondere Magnesium vorteilhafte Eigenschaften im Sinne des Korrosionsschutzes. Dies führte in den vergangenen 15 Jahren zur Entwicklung von Zn-Al-Mg-Überzugslegierungen (ZM), die es durch den verbesserten Korrosionswiderstand erlauben, die Überzugsdicke bei gleichzeitiger Schutzwirkung zu reduzieren [18]. So zeigten ZM-Substrate (1-2 % Mg, 1-2 % Al) in Salzsprühtests und zyklischen Korrosionstests eine signifikant höhere Beständigkeit gegen Weiß- und Rotrostbildung [16][18]. Diese Eigenschaften machen derartig veredelte Feinbleche zu prädestinierten Materialien für den Einsatz im Automobil-, Hausgeräte- und Bausektor.

Trotz intensiver Forschungen, ist der Mechanismus des Korrosionsschutzes dieser Überzüge bis heute noch nicht abschließend verstanden. Grundsätzlich wird allerdings davon ausgegangen, dass sich eine schützende Deckschicht aus den Korrosionsprodukten ausbildet,

die eine weitere Korrosion des veredelten Feiblechs inhibiert [19][77][78]. Die Struktur eines Überzugs mit 1 % Mg und 1 % Al ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Durch ca. 1 % Magnesium in der Schmelze entsteht eine untereutektische Zusammensetzung mit primär ausgeschiedenen zinkreichen Mischkristallen (Zn-MK) und ein Eutektikum aus Zn-MK mit der intermetallischen Phase $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, die peritektisch gebildet wird. Die Bildung der $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Phase wird bei schneller Abkühlung unterdrückt und es entsteht eine metastabile eutektische Struktur aus Zn-MK und MgZn_2 [15][16][17]. Zwischen der Grenzfläche des Stahls und dem Überzug bildet sich eine haftvermittelnde Fe_2Al_5 -Schicht aus, die verhindert, dass sich der Überzug vom Substrat löst.

Trotz der hohen Korrosionsbeständigkeit dieser Zn-Al-Mg-Legierungen wird im Regelfall eine Konversionsschicht aufgebracht, um die Lackhaftung und den Korrosionsschutz weiter zu erhöhen. Aufgrund der bereits ausführlich diskutierten Nachteile der klassischen Vorbehandlungssysteme, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Abscheidungsmechanismus von Zr-basierenden Konversionsschichten untersucht. Eine Erwähnung dieser Vorbehandlungsschemie in Kombination mit Zn-Al-Mg-Substraten ist derzeit unbekannt. Da die Bildung der Zr-basierenden Konversionsschichten durch die Substratkorrosion, und den damit einhergehenden pH-Shift an der Substratoberfläche, initiiert wird [44], ist dieser Prozess abhängig von der heterogenen Mikrostruktur des ZM-Überzugs. Die drei Legierungselemente (Zn, Mg und Al) werden unterschiedlich mit dem sauren H_2ZrF_6 -Konversionsbad reagieren, was zu einer inhomogenen Bedeckung der Substratoberfläche führt. Ähnliche Effekte wurden bereits im Zusammenhang mit klassischen Phosphatierungen an entsprechenden Substraten von Jiang et al. beobachtet [79]. Diese Inhomogenitäten können zur Verschlechterung des Korrosionsschutzes führen.

Um einen validen Schichtbildungsmechanismus von Zr-basierenden Konversionsschichten entwickeln zu können, ist es notwendig, die Abscheidungsprozesse lokal und mit hoher Auflösung zu charakterisieren. Verschiedene Arbeitsgruppen verwendeten für ähnliche Fragestellungen die SKPFM-Technik. Die Kombination der konventionellen Raster-Kelvin-Sonde mit einem Rasterkraftmikroskop erlaubt eine laterale Auflösung im Nanometer-Bereich. Die Grundlagen sowie die technische Realisierung dieser Messmethode wurden ausführlich von Jacobs et al. [80][81] und Nonnemacher et al. [82][83]

beschrieben.

Andreatta et al. [45] untersuchten mit dieser Technik sowie komplementärer oberflächenanalytischer Verfahren (FE-REM/EDX) den Abscheidemechanismus von Zr/Ti-basierenden Konversionsschichten auf Aluminiumlegierungen der Serie AA6016¹. Sie zeigten, dass die eingebetteten intermetallischen Partikel (IMP) als lokale Mikro-Kathoden fungieren, an denen die benötigte Sauerstoffreduktion abläuft, die die ZrO_2 - / TiO_2 -Schichtbildung initiiert. Campestrini et al. [84] führten ähnliche Untersuchungen durch, um den Abscheidemechanismus von Cr-haltigen Konversionsschichten auf AA2024-Substraten² aufzuklären. Auch in diesem Fall spielten die kathodischen IMPs eine fundamentale Rolle während des Abscheidungsprozesses, da dort die Reduktion der Chromate abläuft und somit die Schichtbildung startet. Ähnliche Mechanismen sind auch im Falle der hier untersuchten Zr-basierenden Konversionslösungen zu erwarten. Im Gegensatz zu den klar abgegrenzten IMPs in der Aluminiummatrix gestaltet sich die Charakterisierung der verschiedenen Phasen in einem ZM-Überzug als deutlich anspruchsvoller, da die einzelnen Phasen nicht klar abgegrenzt und deutlich kleiner sind. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, mit der es möglich ist, durch die Kombination hochauflöser SKPFM- mit FE-REM/EDX-Messungen elementselektive Kontaktpotentialprofile von Zn-Al-Mg-Überzügen zu erhalten. Mit diesem Verfahren wurde der Abscheidemechanismus der Zr-basierenden Konversionsschicht bei unterschiedlichen Immersionszeiten untersucht. Dieser Ansatz erlaubte es, den Effekt der verschiedenen Phasen (Zn-MK, Zn/MgZn₂, Al) des heterogenen ZM-Überzugs auf die Bildung der Konversionsschicht zu untersuchen. Komplementäre XPS-Untersuchungen wurden verwendet, um die chemische Zusammensetzung der gebildeten Konversionsschicht im Nanometerbereich zu charakterisieren.

¹Hauptlegierungselemente der Gruppe 6xxx sind Magnesium und Silicium.

²Hauptlegierungselement der Gruppe 2xxx ist Kupfer.

4.2 Verwendete Substrate

Die verwendeten Substrate wurden bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG im Labormaßstab an einem Rhesca-Tauchsimulator hergestellt. Das Schmelzbad enthält 1 % Magnesium und 1 % Aluminium. Die Zusammensetzung des Zn-Mg-Al-Überzugs ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Zn-Al-Mg-Überzugs.

Element	Gew. %	At. %
Zn K	90,26	78,21
Al K	3,97	8,32
Mg K	5,78	13,46

4.3 Applikation der ZrO₂-Schichten

Die Konversionslösung enthält 1 mmol/l H₂ZrF₆-Lösung. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels Ammoniumbicarbonat auf pH = 4 eingestellt. Der Beschichtungsprozess erfolgte bei Raumtemperatur. Um den Beschichtungsprozess zeitlich aufgelöst untersuchen zu können, wurde die Konzentration der ZrO₂-Lösung auf 0,1 mmol/l verdünnt. Die Konversionslösung wurde während des Beschichtungsprozesses nicht gerührt. Anschließend wurden die Proben mit ultrareinem Wasser ($T \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\kappa \leq 0,005\text{ }\mu\text{S/cm}$) abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.4 Substratindentierung

Zur exakten Positionierung der Substrate im Rasterkraftmikroskop wurden alle untersuchten Proben vor jeder EDX- / SKPFM-Messung indentiert. Somit wurde gewährleistet, dass nach jedem Applikationsschritt der Konversionsschicht die gleiche Position auf dem Substrat untersucht wird. Die Indentierung erfolgte mit einem Microhardness-Tester LM247AT der Firma Leco Corporation (USA). Die Prüflast betrug 1 mN für 5 s. Die Markierung erfolgte mit einem konventionellen Vickers Indenter (136°). Es wurden in einem Abstand von 50 μm vier Indentierungen in quadratischer Anordnung platziert.

Zur Orientierung im Rasterkraftmikroskop wurde zusätzlich an einer Ecke eine größere Markierung gesetzt. In Abbildung 4.1 ist die Indentierung der Substrate schematisch dargestellt.

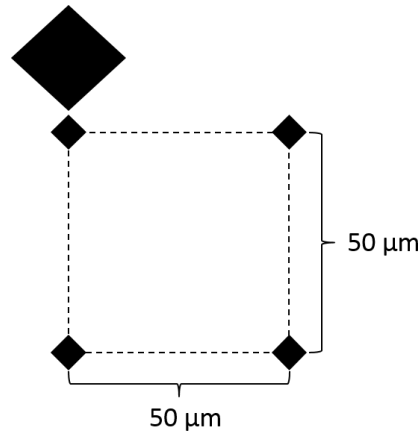


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Indentierung der Substrate.

4.5 AFM- / SKPFM-Messungen

Die AFM / SKPFM-Untersuchungen wurden an einem JPK Nanowizard III Rasterkraftmikroskop mit KPM-Modul der JPK Instruments AG durchgeführt. Die Oberflächentopographie (AFM) wurde im Tapping-Modus im Vorwärtsscan aufgenommen. Die laterale Verteilung der Voltapentialdifferenz (SKPFM) wurde im Rückwärtsscan auf der gleichen Linie, mit einem 50 nm Abstand von der Probe zur Messspitze („Hover-Mode“), gemessen. Alle SKPM-Messungen wurden mit Cr/Pt-beschichteten Cantilevern BudgetSensors® Tap 300E-G (Innovative Solutions Bulgaria Ltd., Bulgarien) durchgeführt. Die Resonanzfrequenz der Cantilever lag typischerweise bei ca. 240 kHz, während die Kraftkonstante bei 40 N/m lag. Für alle Messungen lag der Piezo Z-Range des Rasterkraftmikroskops bei 7,5 µm um eine hohe vertikale Auflösung zu erhalten. Die Scangeschwindigkeit der Messungen lag bei 15 µm/s. Es wurde eine Fläche von 70 x 70 µm gescannt, mit einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixeln. Die erhaltenen Messdaten wurden mit der JPKSPM Data Processing Software (JPK Instruments AG) ausgewertet.

4.6 Datenauswertung

An allen AFM-Flächenscans wurde eine polynomiale Ausgleichskorrektur des Bildes vorgenommen. Für alle weiteren Analysen wurde für alle Messungen die Höhen- bzw. Potential-Skala gleich skaliert. Die optische Positionierung der Probe im Rasterkraftmikroskop stellte sich als unzureichend für eine direkte Überlagerung der verschiedenen Aufnahmen heraus. Aus diesem Grund wurden die Rohdaten in den Raster-Grafik-Editor der Software Corel Photo-Paint (Corel.com) importiert und auf Basis der Topographie-Informationen der einzelnen Aufnahmen aufeinander ausgerichtet. Die komplementären EDX-Flächenscans für Zink, Magnesium und Aluminium wurden mit dem Softwarepaket ImageJ (Image.nih.gov) in Binärbilder (schwarz und weiß) konvertiert. Die bearbeiteten EDX-Flächenscans wurden ebenfalls in Corel Photo-Paint importiert und mit den Topographie- und Kontaktpotential-Flächenscans überlagert. Die überlagerten Aufnahmen wurden auf eine Fläche von $\sim 65 \times 63,5 \mu\text{m}$ abgeschnitten. Diese Fläche wies bei allen Messungen die größte Übereinstimmung auf. Die binären EDX-Flächenscans wurden als Masken verwendet, um die dazugehörigen Kontaktpotential-Flächenscans den jeweiligen Phasen des metallischen Überzugs zuordnen zu können.

4.7 Ergebnisse und Diskussion

Um gewährleisten zu können, dass nach jeder weiteren Beschichtung in der H_2ZrF_6 -Lösung der gleiche Bereich auf den Proben untersucht wird, wurden die Proben wie unter Punkt 4.4 beschrieben, indentiert. In Abbildung 4.2 (A) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme dargestellt, die sowohl die vier kleineren quadratischen Indentierungen, als auch die große quadratische Indentierung auf der Probenoberfläche zeigt. Die Vorpositionierung des Substrates im Raster-Kraft-Mikroskop erfolgte anhand der großen Indentierung auf der Oberfläche. Anschließend wurde die Feinjustierung des Substrates anhand der kleineren Indentierungen, mittels integriertem Lichtmikroskop, durchgeführt. In Abbildung 4.2 (B) ist eine REM-Aufnahme der markierten Substratoberfläche dargestellt. Der Zn-Al-Mg-Überzug weist eine sehr inhomogene Oberflächenstruktur auf, die sich aus verschiedenen, chemisch unterschiedlichen Phasen zusammensetzt. Die kristallographi-

sche Struktur des aufgetragenen Zn-Mg-Al-Überzugs wurde mittels Röntgendiffraktion bestimmt. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Peak-Positionen der verschiedenen Phasen des Überzugs (Zn, MgZn_2 , MgZn , Al) sowie des Grundmaterials (Fe) konnten eindeutig zugeordnet werden und stimmen mit den Referenzdaten überein. Die Reflexe $\Delta 1$ und $\Delta 2$ werden durch die $\text{K}\beta$ -Strahlung des Cobalts und der $\text{L}\alpha 1$ -Strahlung des Wolframs verursacht. Die Auswertung erfolgte mit der X'Pert HighScore Plus Software der Firma PANalytical B.V..

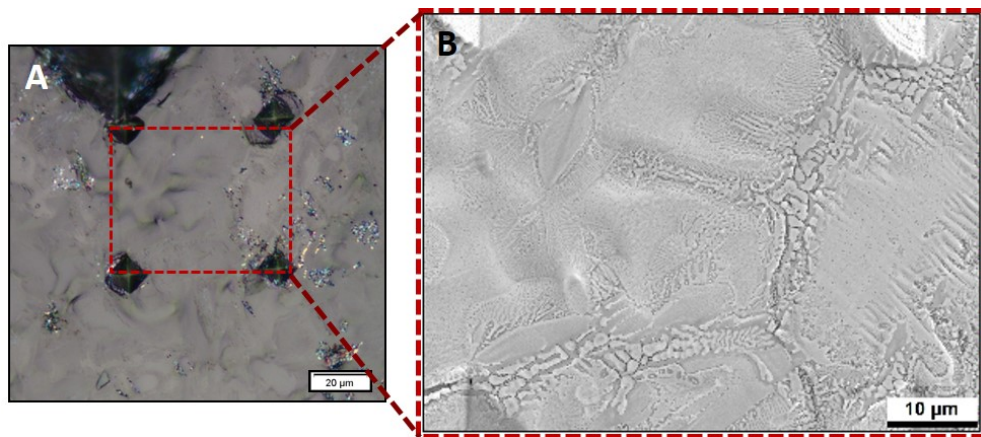


Abbildung 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche nach der Präparation von vier kleinen und einer großen Indentierung (A). Das rot-umrandete Rechteck markiert den Bereich der mittels FE-REM charakterisiert wurde (B).

4 Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen

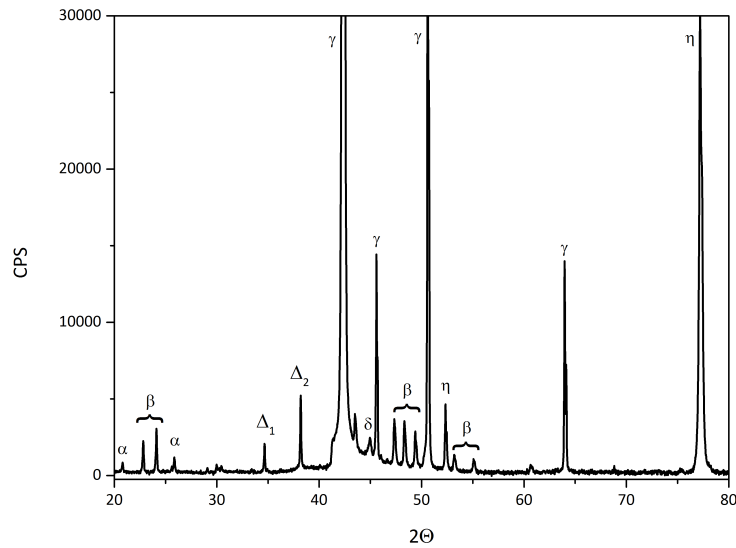


Abbildung 4.3: Diffraktogramm des verwendeten Zn-Mg-Al-Überzugs. Zuordnung der verwendeten Referenzreflexe: MgZn (α); MgZn_2 (β); Zn (γ); Al (δ); Fe (η). Die Reflexe Δ_1 und Δ_2 werden durch die $K\beta$ -Strahlung des Cobalts und der $L\alpha_1$ -Strahlung des Wolframs verursacht.

Um den direkten Einfluss der Überzugsstruktur auf den Schichtbildungsmechanismus der ZrO_2 -Konversionsschicht untersuchen zu können, muss die Phasenzusammensetzung orts aufgelöst charakterisiert werden können. Zu diesem Zweck wurde ein zweidimensionales EDX-Mapping (2D-EDX) auf dem markierten Bereich (s. Abbildung 4.2 (B)) durchgeführt (Abbildung 4.4 (Zn)). Die Verteilung des Zinks zeigt neben größeren Zinkreichen Phasen auch kleinere Phasen mit einem niedrigeren Zinkgehalt. Die Verteilung des Magnesiums im Überzug ist in Abbildung 4.4 (Mg) und die Aluminium-Verteilung ist in Abbildung 4.4 (Al) dargestellt.

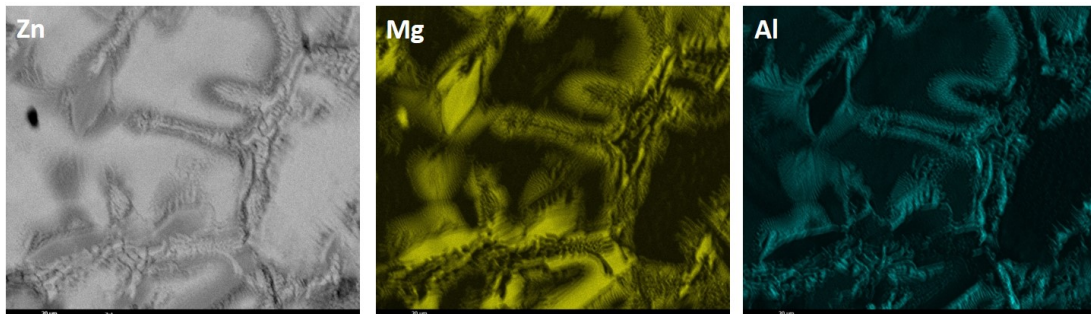


Abbildung 4.4: 2D-EDX-Mapping des Zn-Al-Mg-Überzugs auf dem dargestellten Bereich in Abbildung 4.2 (B). Umso heller die Farbe, desto höher ist der Anteil des betreffenden Elements.

Im Anschluss des 2D-EDX-Mappings wurde eine kombinierte AFM- / SKPFM-Messung am gleichen Substrat durchgeführt. Die erhaltene AFM-Aufnahme ist in Abbildung 4.5 (A) abgebildet. Alle vier Mikro-Indentierungen sind auf der AFM-Messung zu erkennen und bestätigen, dass der zuvor gemessene Bereich untersucht wurde. Die AFM-Messung zeigt, dass der heterogene Zn-Al-Mg-Überzug Höhenunterschiede von bis zu 1 μm aufweist. Diese Höhenunterschiede können aufgrund des Herstellungsprozesses des Überzugs erklärt werden. Nach dem Eintauchen in das Schmelzbad wird ein Teil der Schmelze mittels Stickstoff abgeblasen. Die so erzeugten Überzüge haben eine Dicke von ca. 7 μm und sind typisch für ZM-Substrate. Das Ergebnis der SKPFM-Messung auf dem gleichen Bereich der Probe ist in Abbildung 4.5 (B) dargestellt. Aufgrund der Kohlenstoffkontamination der Probenoberfläche, infolge von unerwünschten Kohlenstoffresten innerhalb des Rasterelektronenmikroskops, können Unterschiede in der Verteilung des Kontaktpotentials nicht mit einem ausreichend guten Kontrast visualisiert werden. Darüber hinaus konnten aufgrund von topographischen Unterschieden, die verschiedenen Phasen nicht zugeordnet werden. Aufgrund dessen wurden sowohl die Elektronen-Mikroskopischen als auch die EDX-Analytischen Untersuchungen für alle weiteren Messungen erst nach der letzten Beschichtung und den letzten AFM- / SKPFM-Messungen durchgeführt.

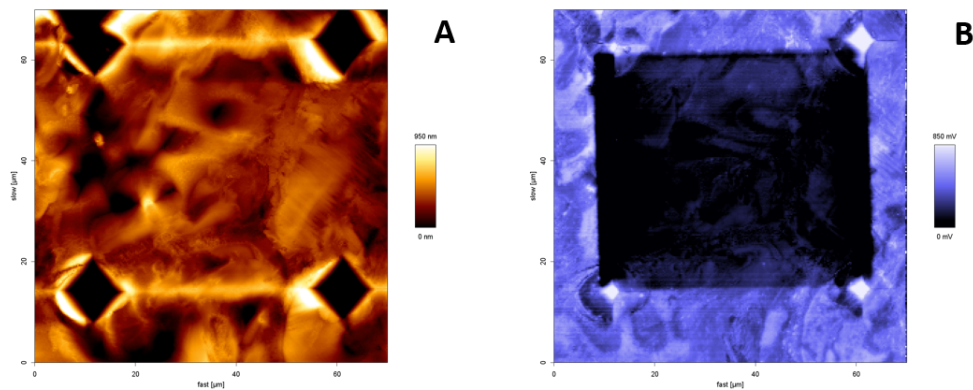


Abbildung 4.5: AFM (A) und SKPFM (B) Messungen des markierten Bereichs (s. Abbildung 4.2 (B)).

Um den Einfluss der Beschichtungszeit in der Konversionslösung auf die laterale Verteilung der Voltapentialdifferenz und der Topographie der Substratoberfläche charakterisieren zu können, wurden kombinierte AFM- / SKPFM-Messungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden AFM- / SKPFM-Messungen vor der Beschichtung und nach

verschiedenen Beschichtungszeiten (10 - 404 s) in der Konversionslösung durchgeführt. In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse der AFM- (A, B) und SKPFM-Messungen (C-F), vor dem Beschichtungsprozess (A, C) und nach der Beschichtung in der verdünnten (0,1 mmol/l) H_2ZrF_6 -Lösung für 10 s (D) und 40 s (E) dargestellt. In Abbildung 4.6B und 4.6F sind die AFM- und SKPFM-Messungen dargestellt, die für 80 s in der 0,1 mmol/l und anschließend für 324 s in 1 mmol/l Lösung behandelt wurden. Die AFM-Ergebnisse zeigen deutlich, dass es auch nach 400 s in der Konversionslösung zu keiner signifikanten Änderung der Probenmorphologie durch die Applikation der ZrO_2 -Schicht gekommen ist. Dies deutet auf die Abscheidung sehr dünner Konversionsschichten hin, was mit den Ergebnissen auf anderen Magnesiumlegierungen überein stimmt [85][46].

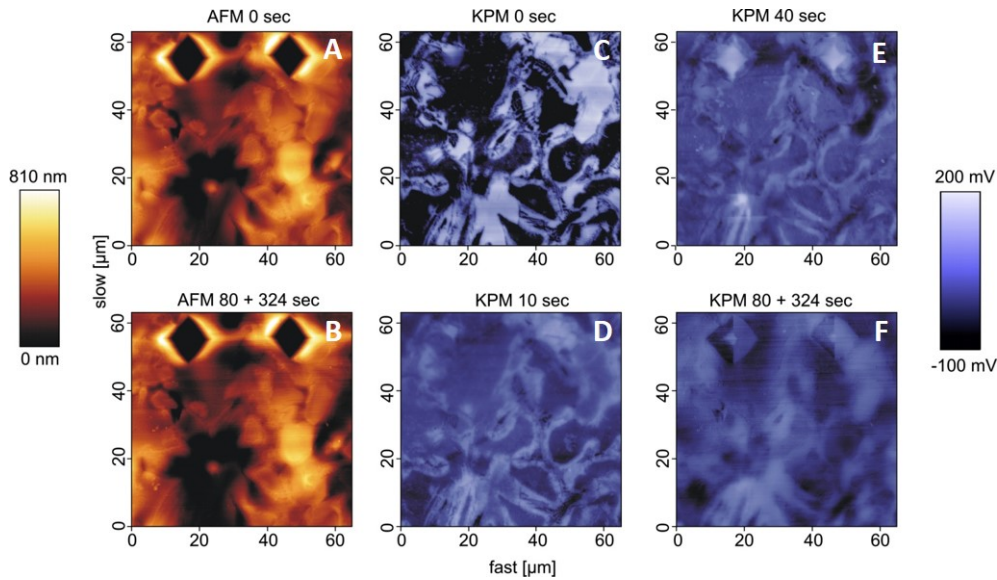


Abbildung 4.6: AFM- (A, B) und SKPFM-Messungen (C-F) auf einem unbeschichteten (A, C) und einem nach 10 s (D), 40 s (E) und 404 s (B, F) beschichteten ZM-Substrat.

Die laterale Verteilung der verschiedenen Phasen auf einem unbeschichteten ZM-Substrat konnte mit der SKPFM-Technik in einer guten Auflösung dargestellt werden. Die Abscheidung der Konversionsschicht auf dem Substrat führte zu einem Verschmieren der zuvor scharf abgegrenzten Phasen. Darüber hinaus erschwerte der heterogene Überzug, aufgrund vieler kleiner unterschiedlicher Phasen in direkter Nachbarschaft zueinander und deren unterschiedlicher Edelheit, den Vergleich der Messungen nach verschiedenen Beschichtungszeiten. Um die Edelheit der verschiedenen Phasen mit ihrer chemischen Zusammensetzung korrelieren zu können, wurde nach der letzten Beschichtung

ein 2D-EDX-Mapping (Zn, Mg, Al) über der indentierten Stelle auf dem Substrat durchgeführt (s. Abbildung 4.7). Die Überlagerung der Abbildung 4.6C (SKPFM-Messung des unbeschichteten ZM-Substrats) mit Abbildung 4.7 (2D-EDX-Mapping der Zink-Verteilung) zeigt, dass die Zn-reichen Phasen als sehr edle Phasen dargestellt werden, die im SKPFM-Mapping als dunkle Bereiche visualisiert werden. Mg- und Al-reiche Phasen sind erwartungsgemäß deutlich unedler und werden als hellere Bereiche im Mapping dargestellt. Die relative Potentialdifferenz zwischen den Mg-reichen Phasen und den Zn-reichen Phasen lag auf einem unbeschichteten Substrat bei ca. 300 mV. Die Al-reichen Phasen waren edler als die Mg-reichen Phasen und unedler als die Zn-reichen Phasen. Die gemessenen Voltapotenialdifferenzen der verschiedenen Phasen stimmen mit denen von Schmutz et al. [86] überein, die solche Messungen an den jeweiligen Reinmetallen durchgeführt haben. Allerdings sind die hier gemessenen relativen Voltapotenialdifferenzen zwischen den Phasen deutlich kleiner, als von anderen Autoren berichtet. Es ist davon auszugehen, dass eine sehr dünne Schicht von Korrosionsprodukten sowie eine native Al-Oxyhydroxid-Schicht zu diesem Ergebnis führte.

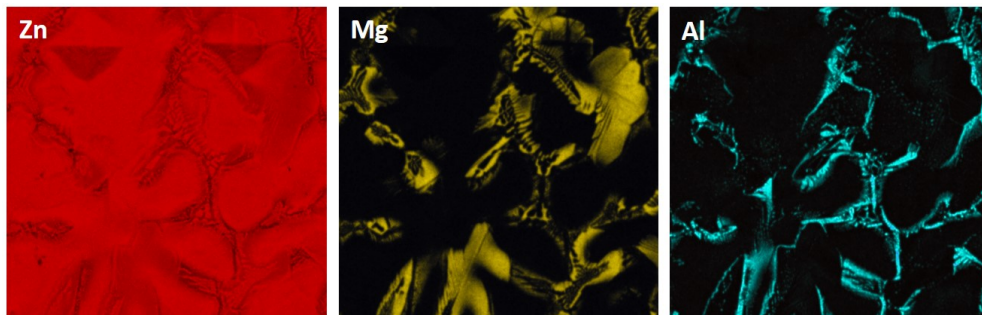


Abbildung 4.7: 2D-EDX-Mapping der indentierten Probenoberfläche, auf der die AFM-/ SKPFM-Messungen durchgeführt worden sind. Die Messung erfolgte nach der letzten Beschichtung in der H_2ZrF_6 -Lösung.

Um die relative Änderung der Voltapotenialdifferenzen in Abhängigkeit der Beschichtungszeit phasenspezifisch charakterisieren zu können, wurden die gewonnen Daten digital bearbeitet. Die genaue Prozedur der Datenbearbeitung ist in Kapitel 4.6 ausführlich dargestellt. In Abbildung 4.8 ist die Umwandlung der 2D-EDX-Mappings in Binär-Bildern abgebildet. Die schwarz dargestellten Bereiche enthalten das jeweilige Element. Mithilfe dieser Masken wurden aus dem erzeugten SKPFM-Mapping der unbeschichteten

Probe die Areale herausgeschnitten, die die jeweiligen Elemente enthalten, wobei zu beachten ist, dass die weißen Areale in den selektiven SKPFM-Mappings keine weiteren Informationen im Sinne der relativen Edelheit haben. Die Kombination der Binär-Bilder und den SKPFM-Mappings ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Durch diese Aufbereitung der Daten war es erstmals möglich, die Änderung der Voltapentialdifferenz als Funktion der Beschichtungszeit in der Konversionslösung phasenselektiv zu charakterisieren. In Abbildung 4.10 sind die elementselektiven SKPFM-Mappings von Zn (obere Zeile), Mg (mittlere Zeile) und Al (untere Zeile) dargestellt.

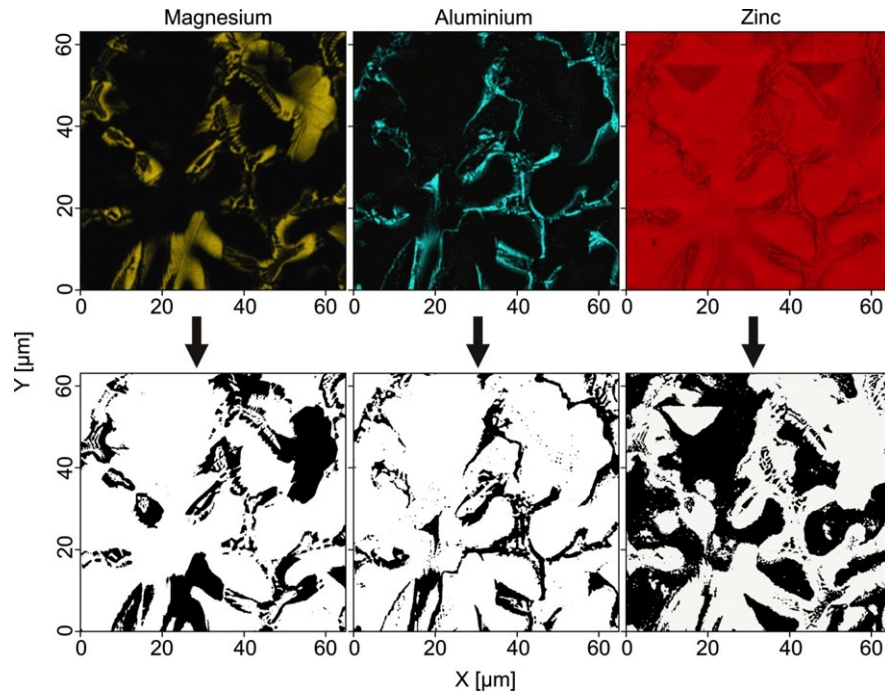


Abbildung 4.8: Umwandlung der 2D-EDX-Mappings (s. Abbildung 4.7) in Binär-Bilder, (schwarz-weiß, untere Zeile) die die Verteilung des jeweiligen Elements darstellen.

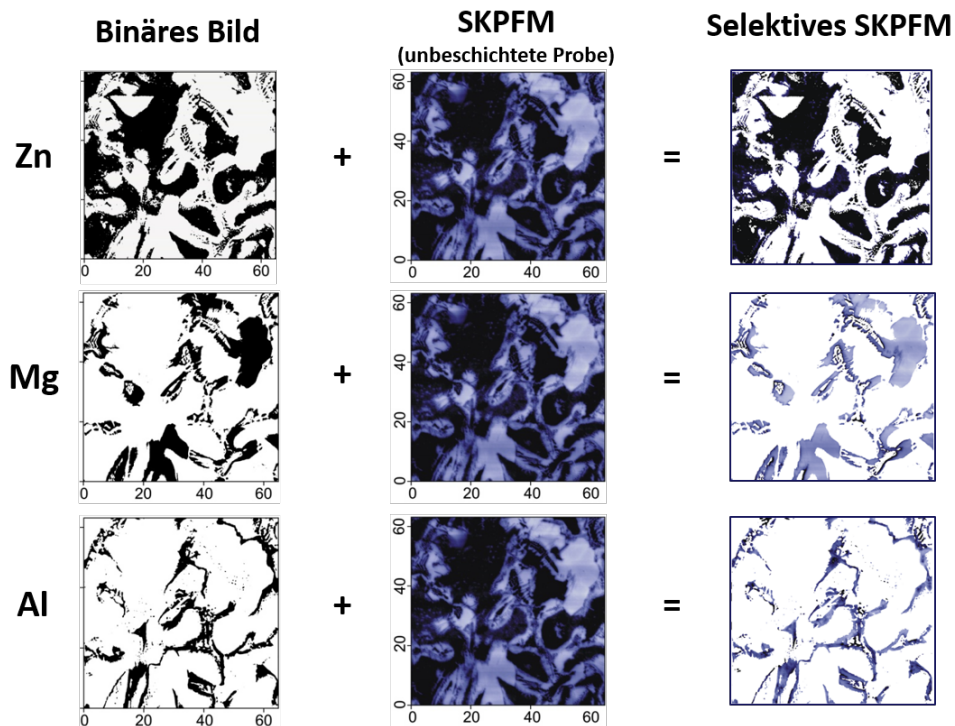


Abbildung 4.9: Elementselektive SKPFM-Mappings, die durch die Kombination der elementselektiven Binär-Bilder der 2D-EDX-Mappings mit den SKPFM-Aufnahmen erzeugt wurden.

4 Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen

Alle Mappings sind in Abhängigkeit der Beschichtungszeit in der H_2ZrF_6 -Lösung dargestellt, d.h. das unbeschichtete Substrat ist links angeordnet, während die am längsten beschichtete Probe ganz rechts angeordnet ist.

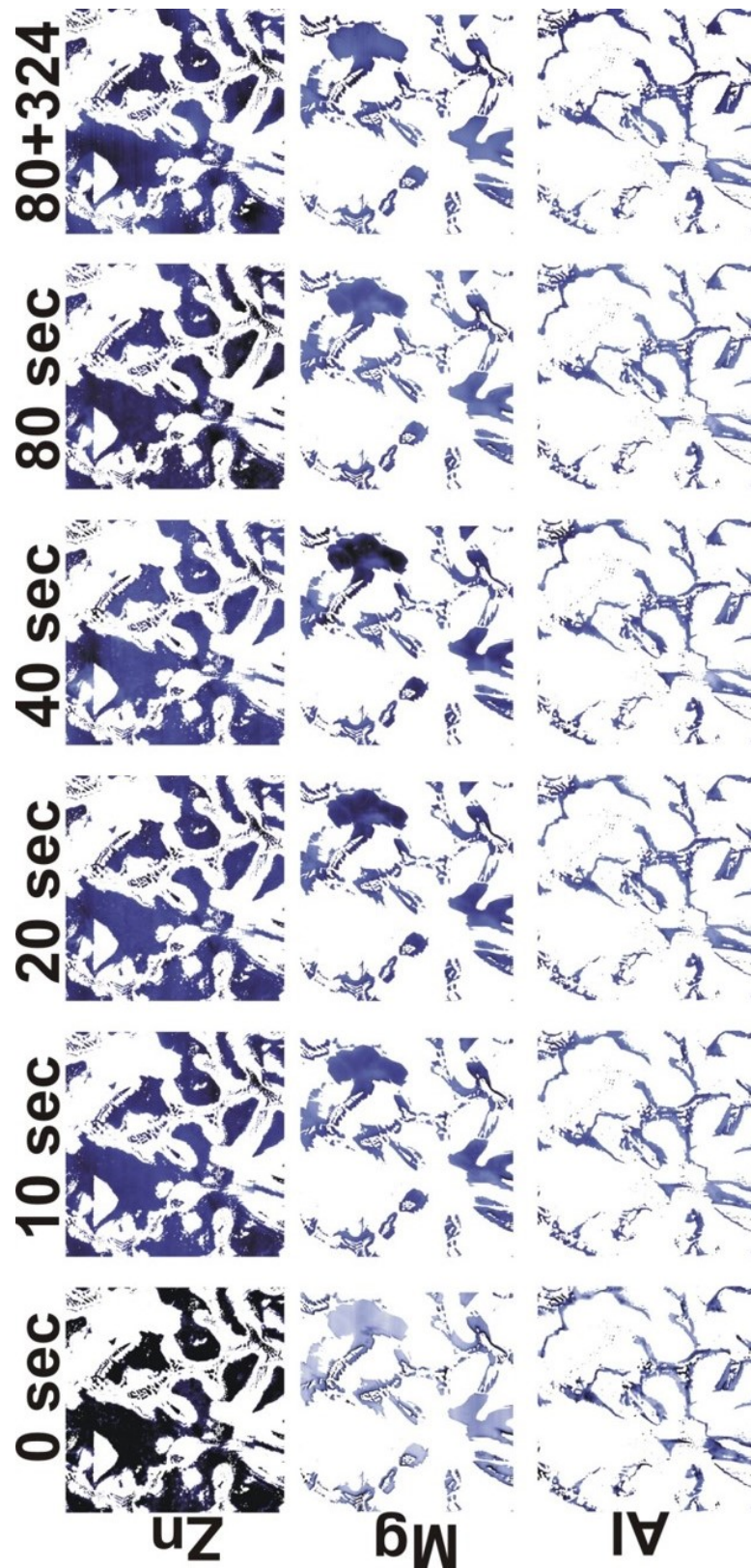


Abbildung 4.10: Elementselektive SKPFM-Aufnahmen für Zn (obere Reihe), Mg (mittlere Reihe) und Al (untere Reihe) als Funktion der Eintauchzeit in der H_2ZrF_6 -Lösung.

4 Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen

Bereits nach kurzen Beschichtungszeiten wechseln die Potentiale der jeweiligen Phasen komplett. Die Differenz zwischen der Zn- und Mg-reichen Phase verschwindet mit steigender Beschichtungszeit fast komplett, während die Al-reichen Phasen am unedelsten werden. Dieses Verhalten lässt sich durch die Galvanische Kopplung zwischen den Zn- und Mg-reichen Phasen erklären. Da die Zn-reichen Phasen ein deutlich positiveres Potential im Vergleich zu den Mg-reichen Phasen besitzen, dienen diese als lokale Kathoden. An diesen Stellen läuft die Reduktion von gelöstem Sauerstoff ab und führt somit zu einer grenzflächennahen Alkalisierung des Elektrolyten bzw. der Konversionslösung. Diese substratnahe Änderung des pH-Wertes führt zur Abscheidung der Zr-basierenden Konversionsschicht, die als Barrierschicht für die Sauerstoffreduktion dient. Diese Inhibierung der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) führt zu einer Absenkung des lokalen Korrosionspotentials. Parallel zu der Abscheidung der ZrO_2 -Schicht auf den Zn-reichen Phasen löst sich selektiv das Magnesium anodisch aus den Mg-reichen Phasen auf. Dies führt zu einer Anreicherung von Zink und das gemessene Potential wird tendenziell positiver, d.h. edler. Die 2D-EDX-Mappings untermauern diese Hypothese, da sie zeigten, dass die Mg-reichen Phasen signifikant Zn enthalten. Im Gegensatz zu den Zn- und Mg-reichen Phasen zeigten die Al-reichen Phasen keine Änderung der gemessenen Potentiale. Möglicherweise war die Konzentration der Konversionslösung (0,1 mmol/l) zu niedrig, um die native Al-Oxyhydroxidschicht aufzulösen. Die weitere Beschichtung der Probe führt zu einem kontinuierlichen Abfall des Potentials der Zn-reichen Phasen, d.h. die Konversionsschicht wird weiter aufgebaut. Die gemessenen Potentiale der Mg-reichen Phasen werden mit fortschreitender Beschichtungszeit positiver, da die anodische Auflösung des Magnesiums, unter gleichzeitiger und ungehemmter Sauerstoffreduktion, an den Zn-reichen Phasen (den lokalen Kathoden) weiter abläuft.

Wird das Substrat für insgesamt 80 s beschichtet, kommt es zu einer Änderung der relativen Edelheit zwischen den Phasen. Die Mg-reichen Phasen werden insgesamt wieder unedler als die Zn-reichen Phasen. Eine mögliche Erklärung könnte die Abscheidung der ZrO_2 -Konversionsschicht sein, da es aufgrund der selektiven Auflösung des Magnesiums in diesen Phasen zu einer Anreicherung von Zink kommt, an denen die benötigten Reduktionsprozesse an der Grenzfläche des Substrats ablaufen. Die weitere Beschichtung

in der 1 mmol/l H_2ZrF_6 -Lösung führt zu keiner weiteren Änderung der relativen Potentiale zwischen der Zn- und Mg-reichen Phase. Im Gegensatz dazu kommt es zu einer leichten Positivierung des Potentials der Al-reichen Phasen. Es ist davon auszugehen, dass es analog zu den Mg-reichen Phasen zu einer selektiven, anodischen Auflösung des Aluminiums kommt und somit zu einer Anreicherung des Zinks.

Um die Verteilung der Zr-haltigen Spezies auf der Substratoberfläche nach dem letzten Beschichtungsexperiment (404 s) zu charakterisieren, wurde ein 2D-EDX-Mapping über den indentierten Bereich aufgenommen (Abbildung 4.11). Zur besseren Übersicht enthält Abbildung 4.11 sowohl die Verteilung der Legierungselemente Zink, Magnesium und Aluminium, als auch die laterale Verteilung des Zirkoniums. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zn-reichen Phasen komplett mit der ZrO_2 -Schicht bedeckt sind, während nur geringe Mengen der Konversionsschicht auf den Mg- und Al-reichen Phasen detektierbar sind. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass es aufgrund der hochenergetischen Röntgenstrahlung nicht nur zu einer oberflächennahen Anregung kommt, sondern Bereiche des Bulk mit angeregt werden (sog. Anregungsbirne).

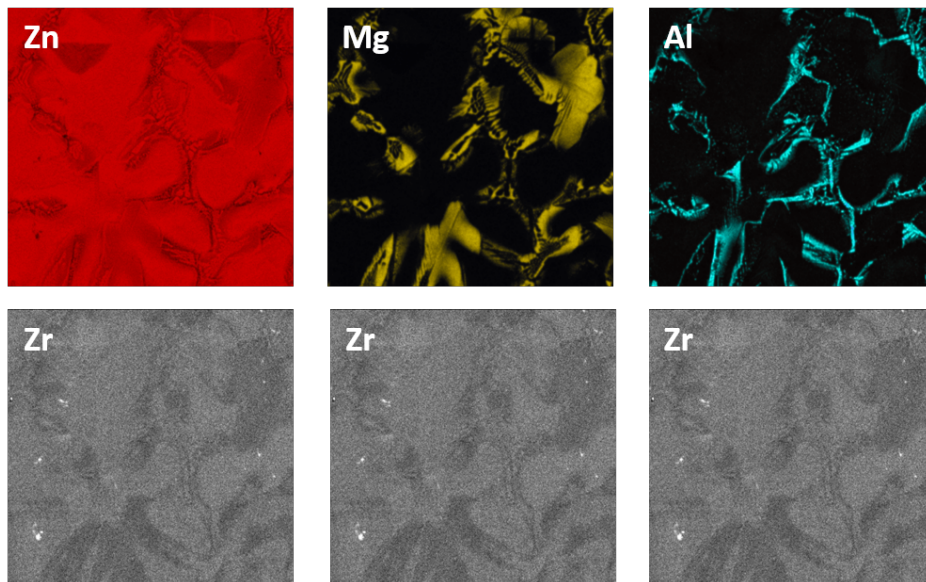


Abbildung 4.11: 2D-EDX-Mapping des auf der Probenoberfläche markierten Bereiches nach dem letzten Eintauchen in die H_2ZrF_6 -Lösung.

Die Ergebnisse der SKPFM- / EDX-Messungen zeigten deutlich, dass die Abscheidung der Zr-basierenden Konversionsschichten auf den Zn-reichen Phasen startet. Allerdings

ist aufgrund der limitierten Oberflächensensitivität der EDX-Analytik keine genaue Charakterisierung der Konversionsschicht möglich. Aus diesem Grund wurden ergänzende XPS-Messungen an unbeschichteten und beschichteten Substraten durchgeführt. In Abbildung 4.12 sind die Übersichtsspektren eines alkalisch gereinigten Substrats und einer 300 s beschichteten Probe dargestellt.

Erwartungsgemäß wurden Zink, Magnesium, Aluminium und Sauerstoff auf der alkalisch gereinigten Oberfläche detektiert. Der Kohlenstoff stammt aus Kontaminationen aus der Umgebungsluft. Die Tiefenprofile bestätigen dies, da bereits nach kürzesten Zeiten das C1s-Signal abfällt. Das beschichtete Substrat besteht an der Oberfläche größtenteils aus Zirkonium und Sauerstoff. Darüber hinaus enthält die Konversionsschicht Spuren von Fluor aus der H_2ZrF_6 -Lösung. Magnesium und Aluminium können auf der Oberfläche nicht mehr nachgewiesen werden. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die genaue chemische Zusammensetzung der Oberfläche in Abbildung 4.13 in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

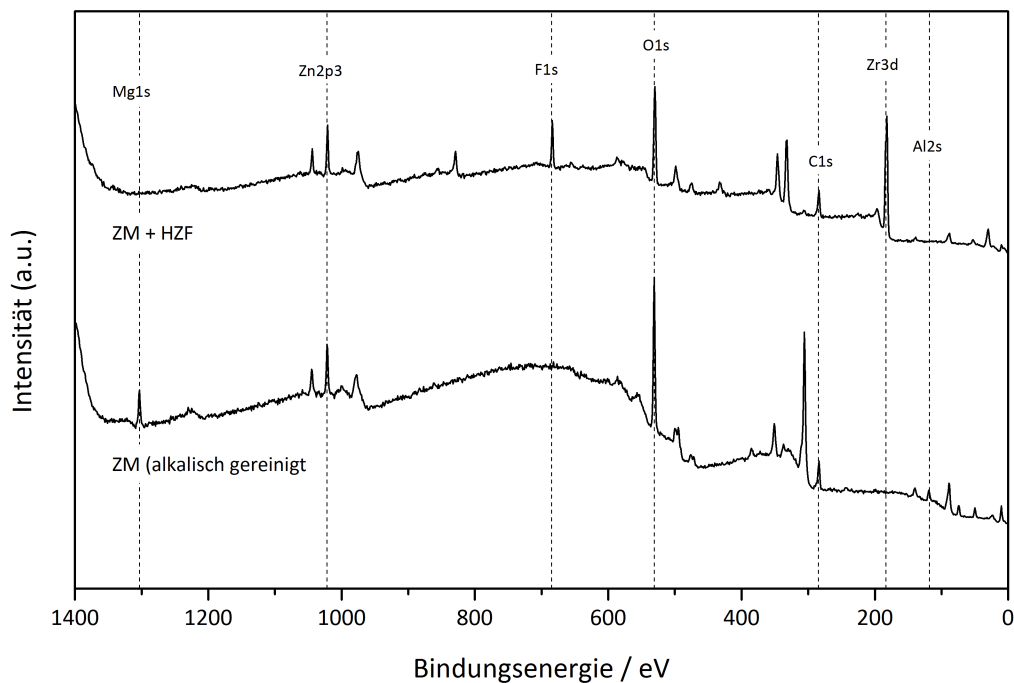


Abbildung 4.12: XPS-Übersichtsspektren eines unbeschichteten (ZM (alkalisch gereinigt)) und eines beschichteten ZM-Substrats (ZM+HZF). Die Eintauchdauer betrug 300s (Referenzsputterrate: $\text{R}(\text{SiO}_2) = 10 \text{ nm/min}$).

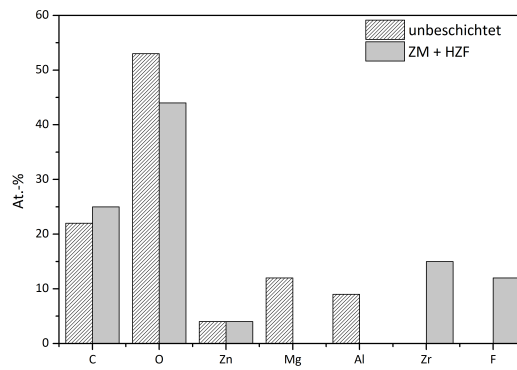


Abbildung 4.13: Oberflächenchemische Zusammensetzung der untersuchten ZM-Substrate als Funktion der Vorbehandlung (alkalisch gereinigt bzw. beschichtet). Die Eintauchdauer des beschichteten Substrats betrug 300 s.

Neben der oberflächenanalytischen Charakterisierung der Substrate bestätigen die ergänzenden Sputterprofile (s. Abbildung 4.14) den postulierten ZrO_2 -Schichtbildungsmechanismus aus den SKPFM- / EDX-Messungen. Die korrosive Konversionslösung führt zu einer präferentiellen, anodischen Auflösung des Magnesiums im Legierungsüberzug. Im Gegensatz zum Zink-Gehalt steigt das $\text{Mg}2p$ -Signal erst nach ca. 10 nm an. Das Signal des edleren Aluminiums steigt dagegen bereits nach 1,5 nm deutlich früher an. Das Aluminium ist ziemlich nah an der Oberfläche zu finden da es erst bei relativ hohen Beschichtungszeiten als Anode dient und somit erst spät aufgelöst wird. Diese Abstufung in der Schichtstruktur des Überzugs, in Abhängigkeit der relativen Edelheit der Legierungselemente zueinander, stimmt mit den zuvor diskutierten Schichtbildungsmechanismen überein.

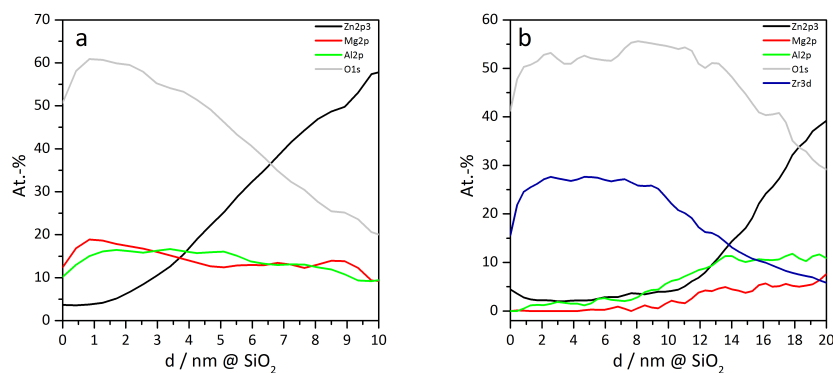


Abbildung 4.14: XPS-Tiefenprofile eines unbeschichteten (a) und eines beschichteten ZM-Substrats (b). Die Eintauchdauer betrug 300 s (Referenzsputterraten: $R(\text{SiO}_2) = 10 \text{ nm/min}$).

4 Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen

Basierend auf den bisher diskutierten Ergebnissen wird der nachfolgende Schichtbildungsmechanismus vorgeschlagen. Im Falle kurzer Beschichtungszeiten (bis zu 40 s) dienen die edelsten Zn-reichen Phasen als lokale Kathoden, an denen die lokale Alkalisierung der Grenzfläche abläuft und präferentiell die Konversionsschicht abgeschieden wird. Parallel dazu werden weniger edle Mg- und Al-reiche Phasen anodisch aufgelöst. Diese selektiven Auflösungsreaktionen führen zu einer Anreicherung von Zink in diesen Phasen und zu einer darauffolgenden Abscheidung einer dünnen ZrO_2 -Konversionsschicht in diesen Bereichen. Nach längeren Beschichtungszeiten (> 40 s) führt die selektive Auflösung des Magnesiums in den Mg-reichen Phasen dazu, dass die lokalen Anoden nun als lokale Kathoden dienen. Da im weiteren Verlauf des Beschichtungsprozesses an diesen Domänen die Sauerstoffreduktionsreaktionen ablaufen, kommt es auch auf diesen Bereichen zur Abscheidung der Konversionsschicht. Die weitere Beschichtung in der Konversionslösung (> 80 s) führt zu einer gesamten Beschichtung des Substrates (s. Abbildung 4.15).

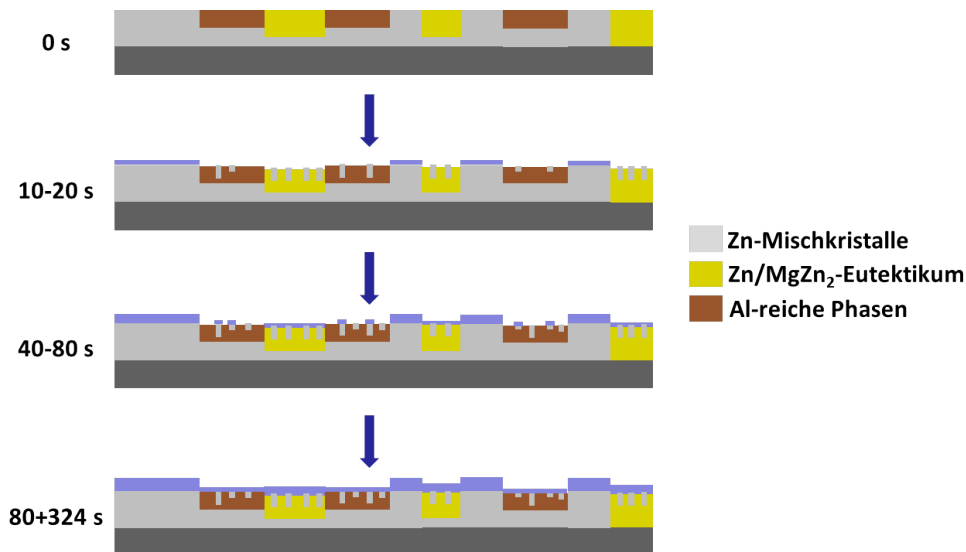


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des ZrO_2 -Schichtbildungsmechanismus auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen. Die Schichtbildung ist als Funktion der Beschichtungszeit in der H_2ZrF_6 -Lösung dargestellt.

4.8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, den Schichtbildungsmechanismus von Zr-basierenden Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Substraten, unter der Verwendung

von kombinierten AFM- / SKPFM- und EDX-Messungen, zu untersuchen. Durch die Erzeugung von phasenselektiven Binär-Bildern war es erstmals möglich, den Schichtbildungsmechanismus von ultradünnen ZrO_2 -Schichten auf solch heterogenen metallischen Überzügen durch Potentialänderung zu charakterisieren. Um die verschiedenen Stadien der Schichtbildung untersuchen zu können, wurde ein ZM-Substrat für verschiedene Beschichtungszeiten in verschieden konzentrierte H_2ZrF_6 -Lösungen (0,1 bzw. 1 mmol/l) getaucht und nach jedem Beschichtungsschritt mittels SKPFM charakterisiert.

Folgende wesentliche Erkenntnisse konnten im Rahmen der Untersuchungen gewonnen werden:

- Durch geeignete Mikroindentierungen der ZM-Substrate war es möglich, dass nach jedem weiteren Beschichtungsschritt der gleiche Bereich mittels SKPFM- bzw. EDX-Analytik untersucht wird.
- Durch die Erzeugung von phasenselektiven Binär-Bildern war es erstmals möglich, die Änderung der mittels SKPFM gemessenen Potentiale nach verschiedenen Beschichtungszeiten phasen- bzw. elementgenau charakterisieren zu können.
- Die Abscheidung der ZrO_2 -Schicht wird durch die Alkalisierung der Grenzfläche gestartet. Die zinkreichen Phasen sind im Vergleich zu den aluminium- und magnesiumreichen Phasen am edelsten. Nach kurzen Beschichtungszeiten (40 s) startet die Abscheidung der ZrO_2 -Konversionsschicht präferentiell auf den lokalen zinkreichen Kathoden. Parallel dazu löst sich das Magnesium aus den magnesiumreichen Phasen auf. Dies führt zu einer Anreicherung von Zink an diesen Domänen. Nach längeren Beschichtungszeiten (> 40 s) startet die Abscheidung an den magnesiumreichen Phasen, an denen nun die Zinkkonzentration ausreichend erhöht ist, damit die benötigten Alkalisierungsreaktionen an diesen Stellen ablaufen können. Nach deutlich längeren Beschichtungszeiten wächst die Konversionsschicht lateral über das gesamte Substrat auf. Die abschließende EDX-Untersuchung des Substrats zeigte, dass die Konversionsschicht auf den zinkreichen Phasen deutlich dicker ist, als auf den übrigen Phasen des Zn-Al-Mg-Überzugs.
- Mittels XPS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Konversionsschicht größtenteils

4 Zr-basierende Konversionsschichten auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen

aus ZrO_2 besteht. Die aufgenommenen Tiefenprofile belegen die Abstufung der Schichtstruktur des Überzuges in Abhängigkeit der relativen Edelmheit der Legierungselemente zueinander und bestätigen den postulierten Schichtbildungsmechanismus.

5 Applikation und Charakterisierung

Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

5.1 Einleitung

Entscheidend für den Einsatz von neuartigen und umweltfreundlichen Vorbehandlungen ist eine ausreichend hohe Schichtbildungskinetik, um bei den typisch kurzen Kontaktzeiten im industriellen Umfeld geschlossene Konversionsschichten auf den metallischen Substraten zu erzeugen. Grundlegende Untersuchungen zum Schichtbildungsmechanismus auf Aluminiumsubstraten zeigten, dass das initiale Schichtwachstum an eingebetteten intermetallischen Partikeln (Fe, Mn und Si) im Aluminium startet [45]. Diese Domänen sind hinsichtlich ihres Standardelektrodenpotentials deutlich edler, als die sie umgebende Aluminiummatrix. Wird das zu beschichtende Substrat in das saure H_2ZrF_6 -Konversionsbad getaucht, löst sich das Substrat anodisch unter paralleler Protonen- und Sauerstoffreduktion an den intermetallischen Partikeln auf. Diese Reaktionen führen zu einer Verschiebung des pH-Wertes in den alkalischen Bereich und zur Bildung der ZrO_2 -Konversionsschicht. Anschließend wächst die Schicht lateral um diese kathodischen Domänen auf und bedeckt nach längeren Immersionszeiten im Beschichtungsbad das gesamte Substrat. Da die Triebkraft der Schichtbildung die Substratkorrosion ist, untersuchten verschiedene Arbeitsgruppen unterschiedliche Ansätze zur Beschleunigung der Schichtbildung.

George et al. [87] präparierten mithilfe von Magnetronspattern Al-Cu-Legierungen auf

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

Aluminiumsubstraten. Unter Verwendung verschiedener oberflächenanalytischer Messmethoden (REM, TEM, Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie, Nuklearer Reaktionsanalyse und GDOES) untersuchten sie die Schichtbildungskinetik, die chemische Zusammensetzung sowie die Morphologie der ausgebildeten Konversionsschichten. Als Konversionslösung wurde eine verdünnte Hexafluorozirkonsäure verwendet. Überraschenderweise führte der Kupferzusatz zu einer Verlangsamung der ZrO_2 -Schichtbildungsrate (insbesondere für Kupfergehalte über 5 at.%). Die Oxidationsrate des Substrats blieb trotz des Kupfers ebenfalls konstant. Die Autoren beobachteten, dass der Kupferzusatz zur Bildung einer Schicht von Korrosionsprodukten führt, die wahrscheinlich den Abscheidungsprozess der Konversionsschicht behindert. Eine Schichtbildungsbeschleunigung konnte in diesem Fall mittels Lokalelementen nicht beobachtet werden.

Adhikari et al. [48] zeigten, dass die Schichtdicke der ZrO_2 -Schicht durch den Zusatz von Kupfer in der Konversionslösung, bei gleichen Immersionszeiten, signifikant ansteigt. Die Schichten bestanden zum Großteil aus Zr und O, mit Anreicherungen von F und Fe an der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und dem unverzinkten Stahl. Diese Studie bewies, dass es prinzipiell möglich ist, die Abscheidungskinetik chemisch zu beschleunigen. Allerdings war es den Autoren nicht möglich, Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen der eingesetzten Konversionschemie und den resultierenden Konversionsschichten aufzuklären, da sie ein kommerzielles Vorbehandlungssystem verwendeten, dessen Zusammensetzung nicht vollständig bekannt ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine wässrige H_2ZrF_6 -Lösung mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ additiviert, um die Schichtbildungskinetik zu beschleunigen. Der Schwerpunkt der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen besteht in der Applikation und Charakterisierung solch ultradünner Konversionsschichten auf verzinktem Bandstahl. Vor dem Hintergrund von schnelllaufenden Bandprozessen wird eine beschleunigte Abscheidung der ZrO_2 -Schichten bei gleichzeitig guten Korrosionsschutzeigenschaften angestrebt. Die Schichtdicke sowie die chemische Zusammensetzung der applizierten ZrO_2 -Schichten wurden mittels XPS-Spektroskopie charakterisiert. Die Homogenität der Schichten wurde mittels ToF-SIMS-Studien untersucht. FE-REM-Untersuchungen haben die Morphologie der Schichten aufgeklärt. Die Schichtbildung

wurde *in situ* mittels Ruhepotentialmessungen verfolgt und die Barrierewirkung der Konversionsschichten wurde mithilfe von Stromdichte-Potentialkurven und der Raster-Kelvin-Sonde bestimmt.

Teile des hier dargestellten Kapitels wurden bereits 2013 von T. Lostak, S. Krebs, A. Maljusch, T. Gothe, M. Giza, M. Kimpel und S. Schulz in *Electrochimica Acta* publiziert [88].

5.2 Verwendete Substrate und Probenvorbereitung

Als Substrat wurde undressiertes, verzinktes Stahlblech der ThyssenKrupp Steel Europe AG verwendet. Die Probenronden hatten einen Durchmesser von 5 cm. Die Zusammensetzung des Überzugs wurde mittels EDX quantifiziert und ist in Tabelle 4.1 aufgeführt. Für ausgewählte oberflächenanalytische Untersuchungen wurden die Proben mit SiC-Schleifpapier (Körnung 500) vorpoliert. Anschließend erfolgte ein weiterer Schleifschritt mit einer oxidischen Poliersuspension ($1\ \mu m$). Der Polierprozess veränderte nicht die chemische Zusammensetzung des verzinkten Stahlsubstrats. Die Reinigung der Proben erfolgte wie unter Kapitel 3.2 beschrieben.

5.3 Applikation der ZrO_2 -Schichten

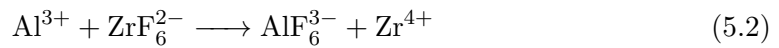
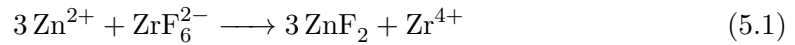
Die Beschichtung der Proben erfolgte direkt im Anschluss des Reinigungsprozesses. Die Konversionslösung wurde hergestellt, indem $0,1\ mmol\ Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ oder $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ zu der $1\ mmol/l\ H_2ZrF_6$ -Lösung gegeben wurden. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Ammoniumbicarbonat auf 4 eingestellt. Während des Beschichtungsprozesses wurde die Lösung bei Raumtemperatur ($T \sim 20\ ^\circ C$) gerührt (300 rpm). Anschließend wurden die Proben mit ultrareinem Wasser ($T \sim 20\ ^\circ C$, $\kappa \leq 0,005\ \mu S/cm$) abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die *in situ* Ruhepotentialmessungen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

5.4 Oberflächenchemische Zusammensetzung der modifizierten Konversionsschichten

Die oberflächenchemische Zusammensetzung der applizierten Konversionsschichten wurde mittels XPS charakterisiert, um den Einfluss der Additive auf die resultierenden Schichten zu untersuchen. Tiefenprofile der jeweiligen Schichten wurden bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten aufgenommen, um die Dicke der jeweiligen Konversionsschichten zu charakterisieren. In Tabelle 5.1 ist die oberflächenchemische Zusammensetzung

5.4 Oberflächenchemische Zusammensetzung der modifizierten Konversionsschichten

der Proben dargestellt, die für 60 und 300 s beschichtet wurden. Die Zusammensetzung einer unbeschichteten, alkalischen Referenzprobe wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls untersucht. Wie bereits unter Punkt 2.1 diskutiert, bestehen die obersten 2-3 nm des verzinkten Stahlüberzugs aus Al-Oxyhydroxid. Nach der alkalischen Reinigung konnten 29 at.% Zink, 60 at.% Sauerstoff und 11 at.% Aluminium auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Die Al-Oxyhydroxid-Schicht wurde durch den alkalischen Beizangriff partiell von der Oberfläche entfernt. Der Zusammenhang zwischen verschiedenen Reinigungsparametern wurde umfangreich von Fink et al. [14] diskutiert und stimmt mit den hier präsentierten Ergebnissen überein. Die Hauptkomponenten der Konversionsschicht bestehen wie erwartet aus Sauerstoff und Zirkonium. Darüber hinaus kann bei jeder Probe Zink ($\sim 4-8$ at.%) aus dem metallischen Substrat sowie Fluor aus der H_2ZrF_6 -Lösung detektiert werden. Die Fe^{3+} - bzw. Cu^{2+} -modifizierten Konversionslösungen zeigen geringe Gehalte von diesen Elementen in den Konversionsschichten ($\sim 2-7$ at.%). Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass die native Zink- und Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche durch „freie“ Fluoridionen aufgelöst wird. Diese Reaktion führt zur Bildung von Zn^{2+} und verschiedenen Komplexen während des Beschichtungsprozesses. Folgende Reaktionen laufen ab [44]:



Darüber hinaus befinden sich Spuren von Aluminium aus der nativen Al-Oxyhydroxid-Schicht in der Konversionsschicht, die mittels XPS nicht nachweisbar sind, aber mittels ToF-SIMS, aufgrund der höheren Sensitivität, nachgewiesen werden können (s. Kapitel 5.5)

Tabelle 5.1: Bestimmung der oberflächenchemischen Zusammensetzung (At.%) der verschiedenen Konversionsschichten auf verzinktem Bandstahl mittels XPS.

	O	Zn	Al	Zr	F	Fe	Cu	c_O/c_{Zr}
alk. gereinigt	60	29	11					
HZF 60 s	60	8		19	13			3,1
HZF 300 s	57	7		19	17			3
HZF+Fe 60 s	69	6		13	9	3		5,2
HZF+Fe 300 s	68	7		9	9	7		7,7
HZF+Cu 60 s	66	8		18	6		2	3,7
HZF+Cu 300 s	63	4		19	11		3	3,2

Abbildung 5.1 zeigt das hochaufgelöste Elementspektrum des Zirkoniums auf einem polierten Reinzink-Substrat. Die Position des Zr3d Signals ($Zr3d_{3/2}$: 185,3-184,8 eV, $Zr3d_{5/2}$: 182,4-183,7 eV) weist auf eine Oxidationsstufe +4 des Zirkoniums hin, wie es für ein oxidisches Zr zu erwarten ist (ZrO_2), und stimmt mit verschiedenen Literaturdaten überein [89][85][90][91]. Darüber hinaus werden durch diese Ergebnisse die ToF-SIMS-Daten bestätigt, die ZrO^+ als Ion nachgewiesen haben (siehe Kapitel 5.5).

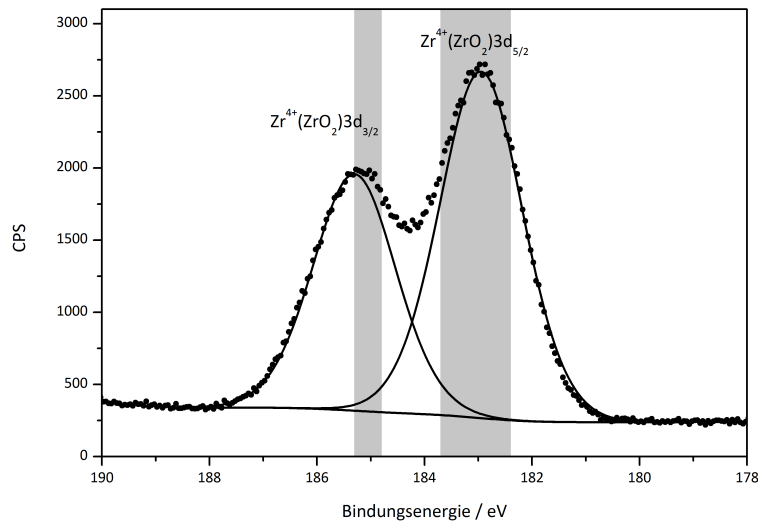
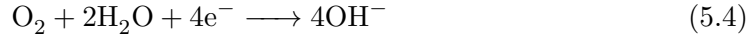


Abbildung 5.1: Zr3d-Spektrum der Konversionsschicht auf einem polierten Reinzinksubstrat (Beschichtungsdauer: 300 s).

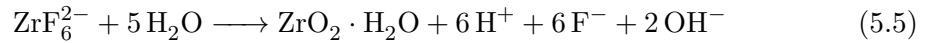
Lunder et al. zeigten, dass die Bildung der ZrO_2 -Schicht durch die Zinkkorrosion

5.4 Oberflächenchemische Zusammensetzung der modifizierten Konversionsschichten

induzierte Wasserstoffentwicklung und Sauerstoffreduktion startet [44]:



Anschließend führt die Alkalisierung zur Schichtbildung, wie die folgende Reaktion zeigt [47]:



Das gemessene Sauerstoff zu Zirkonium Verhältnis ($c_{\text{O}}/c_{\text{Zr}}$) liegt bei allen untersuchten Proben in einem Bereich zwischen 3 und 7,7, was den erwarteten Wert von 2 in einer stöchiometrischen ZrO_2 -Schicht überschreitet. Die Abweichung von den erwarteten Werten ist zum Teil auf sauerstoffhaltige organische Adsorbate aus der Raumluft zurückzuführen. Die Tiefenprofile stützen diese These, da bereits nach kurzen Sputterzeiten das C1s Signal signifikant abfällt. Darüber hinaus kann die Hydratation des ZrO_2 zu einer Abweichung des Wertes führen (s. Reaktionsgleichung 5.5).

Der schichtbildungs-beschleunigende Effekt der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Zusätze ist deutlich in Abbildung 5.2 zu erkennen. Bei gleichen Immersionszeiten im Konversionsbad führt die Cu^{2+} enthaltende Variante zu den dicksten Konversionsschichten, während die HZF+Fe und die Standardvariante zu deutlich dünneren ZrO_2 -Schichten führen. Darüber hinaus zeigt die HZF+Cu-Variante eine deutliche Streuung in der Schichtdicke. Dies ist zurückzuführen auf ein inhomogenes Schichtwachstum auf dem metallischen Substrat und ist deutlich auf den dazugehörigen REM-Aufnahmen zu erkennen (s. Kapitel 5.6 sowie 5.7).

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

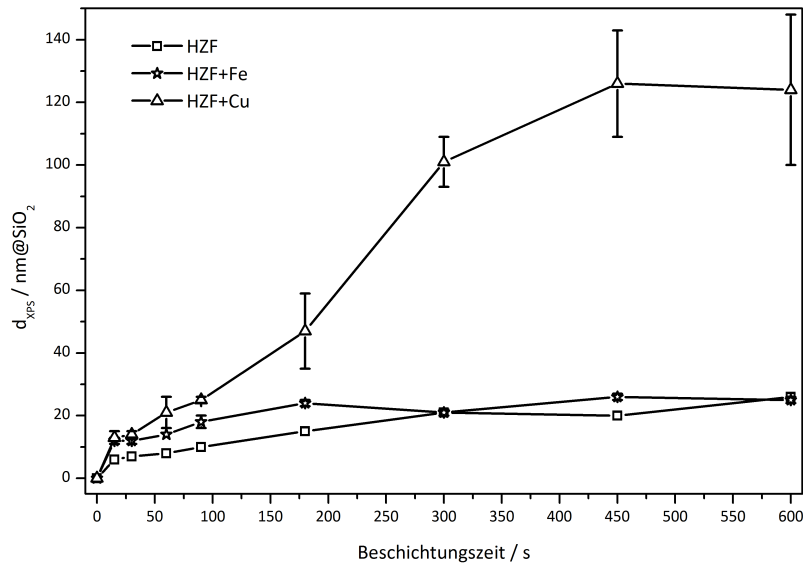
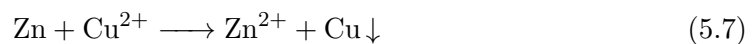
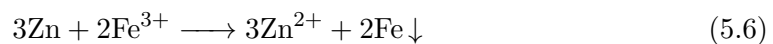


Abbildung 5.2: Vergleich der Schichtdicken von verschiedenen Konversionsschichten als Funktion der Beschichtungszeit. Die Schichtdicken wurden bestimmt mittels XPS-Tiefenprofilierung (Referenzsputterrate: $R(SiO_2) = 10 \text{ nm/min}$).

Andreatta et al. [45] zeigten mittels hochaufgelöster Kontaktpotentialmessungen (SKPFM), dass die Zr-haltige Konversionsschicht präferentiell auf den Mikrokathoden auf dem metallischen Substrat startet. Es ist davon auszugehen, dass sowohl die Cu^{2+} - als auch die Fe^{3+} -Ionen in der Konversionslösung auf dem HDG-Substrat als metallische Spezies (Fe^0 bzw. Cu^0) zementieren und solche Mikrokathoden, im Sinne eines Lokalelementes, darstellen. Die benötigten Elektronen für die Reduktionsreaktion werden von der Zinkauflösung während des Korrosionsprozesses bereitgestellt:



Die Präsenz dieser Mikrokathoden führt zu einer Beschleunigung des Korrosionsverhaltens des Zinks. Die assoziierten Kathodenreaktionen (Rkt. 5.3 & 5.4) laufen an diesen Stellen ebenfalls schneller ab. Basierend auf diesen Reaktionen erfolgt die pH-Verschiebung an diesen Stellen deutlich schneller und die Schichtbildungsreaktion wird verstärkt. Die XPS-Tiefenprofile in Abbildung 5.3 zeigen, dass sowohl Kupfer als auch Eisen in der gesamten Schicht vorhanden sind. Dies stützt die Hypothese des Schichtbil-

5.5 Bedeckungshomogenität der applizierten ZrO_2 -Schichten bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten

dungsmechanismusses. Eine Anreicherung dieser Elemente an der Grenzfläche zwischen der Konversionsschicht und dem metallischen Substrat kann allerdings nicht beobachtet werden. Diese Ergebnisse decken sich mit Studien an solchen Systemen auf unverzinkten Stahlsubstraten von Adhikari et al. [48].

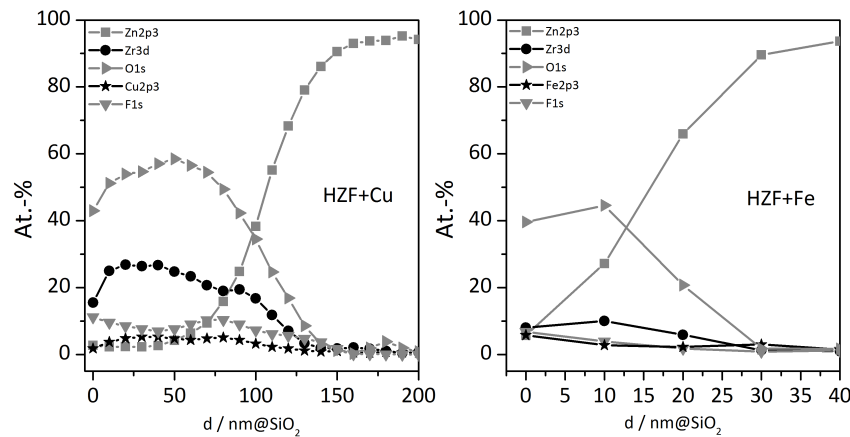


Abbildung 5.3: Sputterprofile von HDG-Substraten, die in Cu^{2+} - (HZF+Cu) bzw. Fe^{3+} - (HZF+Fe) modifizierte Konversionslösungen getaucht wurden (Beschichtungsadauer: 300 s).

5.5 Bedeckungshomogenität der applizierten ZrO_2 -Schichten bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten

Die XPS-Messungen zeigten, dass die gebildeten ZrO_2 -Schichten sehr dünn sind. Um trotzdem Aussagen über den Bedeckungsgrad der HDG-Substrate treffen zu können, wurden ToF-SIMS Mappings der jeweiligen Proben angefertigt. Der Vorteil der ToF-SIMS liegt in ihrer sehr hohen Oberflächensensitivität, die es erlaubt, Monolagen zu charakterisieren [64].

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

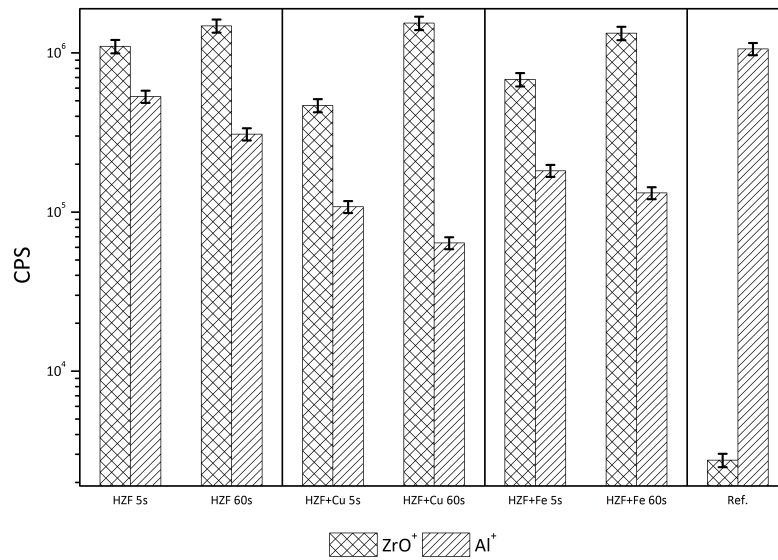


Abbildung 5.4: Vergleich der gemessenen CPS für ZrO^+ - und Al^+ -Sekundärionen, die während der ToF-SIMS-Mappings auf verschiedenen beschichteten HDG-Substraten aufgenommen worden sind (Beschichtungsdauer: 5 bzw. 300 s).

In Abbildung 5.5 sind die Mappings der Proben dargestellt, die für 60 s in den verschiedenen Konversionslösungen behandelt worden sind (Abb. 5.5b, 5.5c, 5.5d). Die ToF-SIMS Analysen zeigen eine lateral homogene Beschichtung. Die unbeschichtete Variante ist in Abbildung 5.5a dargestellt. Die Signalintensitäten der spezifischen Fragmente an allen untersuchten Proben ist als Balkendiagramm in Abbildung 5.4 dargestellt. Das ZrO^+ -Signal wurde im Spektrum durch ein schwefelhaltiges Fragment überlagert und korrigiert. Die Intensität des ZrO^+ -Signals ist für alle untersuchten Proben in derselben Größenordnung. Die Proben, die für 5 s beschichtet wurden, zeigen niedrigere Signalintensitäten, als die länger beschichteten Varianten. Das Al^+ -Signal verliert mit steigender Beschichtungszeit, durch die Bildung einer geschlossenen Konversionsschicht, deutlich an Intensität. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität dieser Methode kann von einer geschlossenen Konversionsschicht ausgegangen werden. Durch die niedrigen Nachweisgrenzen der Methode konnten auch sehr geringe Mengen ($< 1\%$, Detektionslimit der XPS) an Aluminium sowie metallischem Zink in der Schicht nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurden ToF-SIMS Tiefenprofile aufgenommen, die die XPS-Tiefenprofile bestätigen. Aufgrund der Redundanz der Daten wird auf eine Diskussion und Darstellung der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet.

5.5 Bedeckungshomogenität der applizierten ZrO_2 -Schichten bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten

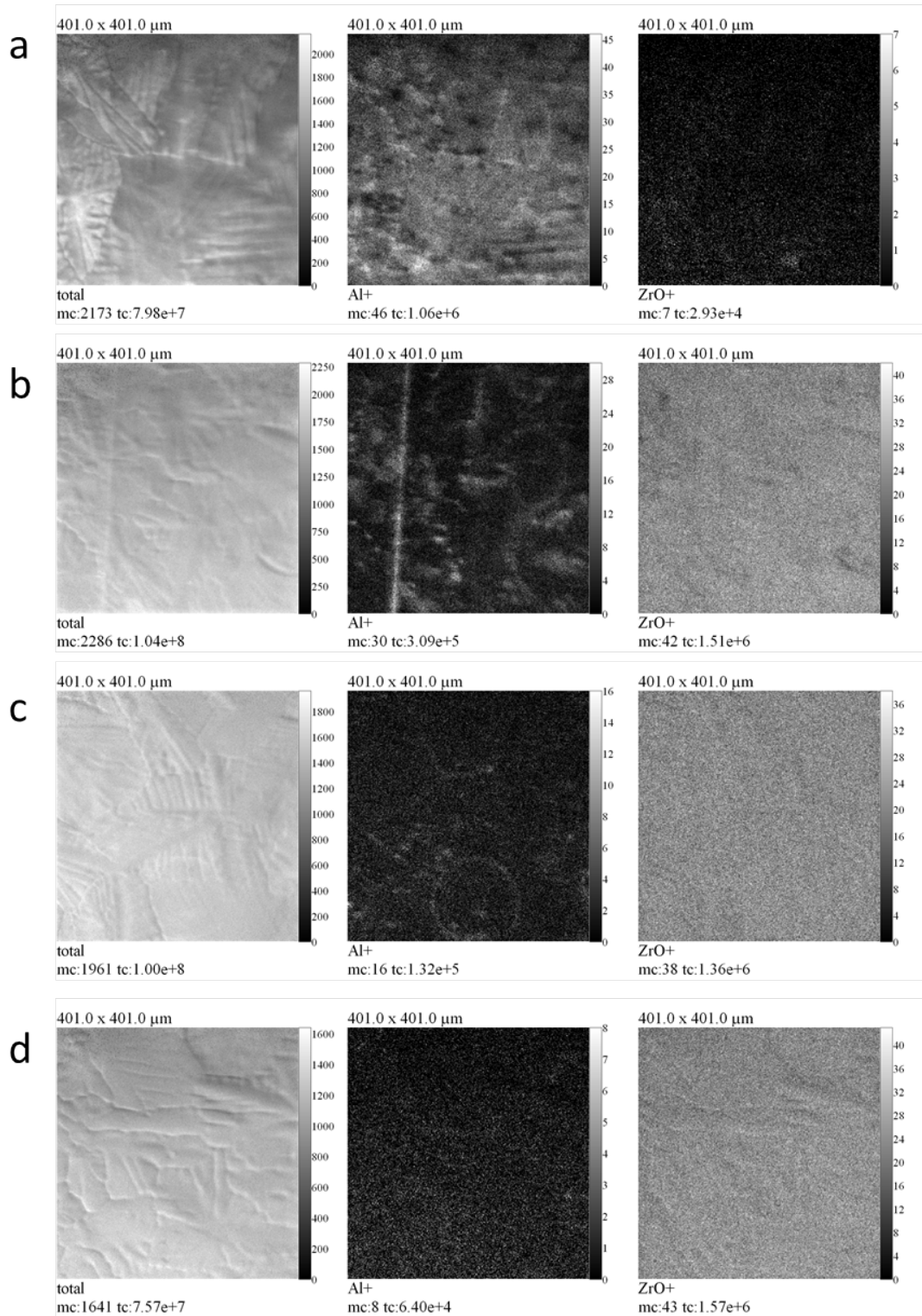


Abbildung 5.5: ToF-SIMS-Mappings von beschichteten HDG-Substraten. Dargestellt sind die Intensitäten der ZrO^+ - und Al^+ -Sekundärionen. a) unbeschichtet, b) HZF (60 s), c) HZF+Fe (60 s) und d) HZF+Cu (60 s).

5.6 Oberflächenmorphologie der modifizierten Konversionsschichten

Um die Oberflächenmorphologie der verschiedenen ZrO_2 -Konversionsschichten zu charakterisieren, wurden FE-REM-Untersuchungen bei sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen (1 kV) an polierten Substraten durchgeführt. In Abbildung 5.6 sind die REM-Aufnahmen der verschiedenen Konversionsschichten, die bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten appliziert wurden, dargestellt. Die Oberfläche einer unbehandelten, polierten Probe ist in Abbildung 5.6a dargestellt. Die Polierriefen sind auf der Substratoberfläche deutlich sichtbar, nach 60 s in der unadditivierten H_2ZrF_6 -Lösung (Abb. 5.6b) sind die Mikrokratzer noch deutlich zu erkennen. Dies ist auf die sehr dünne ZrO_2 -Schicht zurückzuführen (vgl. Abb. 5.2), die die Oberflächenmorphologie des Substrates nicht signifikant ändern kann.

Im Vergleich zu der Standardvorbehandlung führt die Fe^{3+} -modifizierte Variante, bei äquivalenten Beschichtungszeiten, zu dickeren Schichten (Abb. 5.6d), die zu einer signifikanten Änderung in der Oberflächenmorphologie des Substrates führen. Bei den dort zu erkennenden Partikeln handelt es sich um ZrO_2 -Partikel, die bereits in anderen Studien beobachtet wurden [48]. Die abgebildeten REM-Aufnahmen liegen somit in Übereinstimmung mit den durchgeführten ToF-SIMS Messungen sowie XPS-Tiefenprofilen, die auf eine relativ dünne, deckende Schicht hinwiesen. Im Gegensatz dazu führt die Cu^{2+} -modifizierte Variante zu einer sehr inhomogenen Bedeckung des Substrats. Neben vollständig beschichteten Arealen (Abb. 5.6f) liegen auch unbeschichtete Bereiche vor. Aufgrund der niedrigen lateralen Auflösung der ToF-SIMS können diese Ergebnisse nicht die REM-Aufnahmen bestätigen. Um auszuschließen, dass sich auf den scheinbar unbeschichteten Arealen nur sehr dünne ZrO_2 -Schichten gebildet haben, wurden zusätzlich EDX-Messungen (Abb. 5.7 & Tab. 5.2) durchgeführt, die den morphologischen Eindruck bestätigen. Aufgrund der niedrigen Oberflächensensitivität sind die EDX-Ergebnisse nur qualitativ zu bewerten, da aufgrund des Wechselwirkungsbereiches (sog. „Anregungsbirne“) des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche auch Bereiche des Bulks angeregt werden.

5.6 Oberflächenmorphologie der modifizierten Konversionsschichten

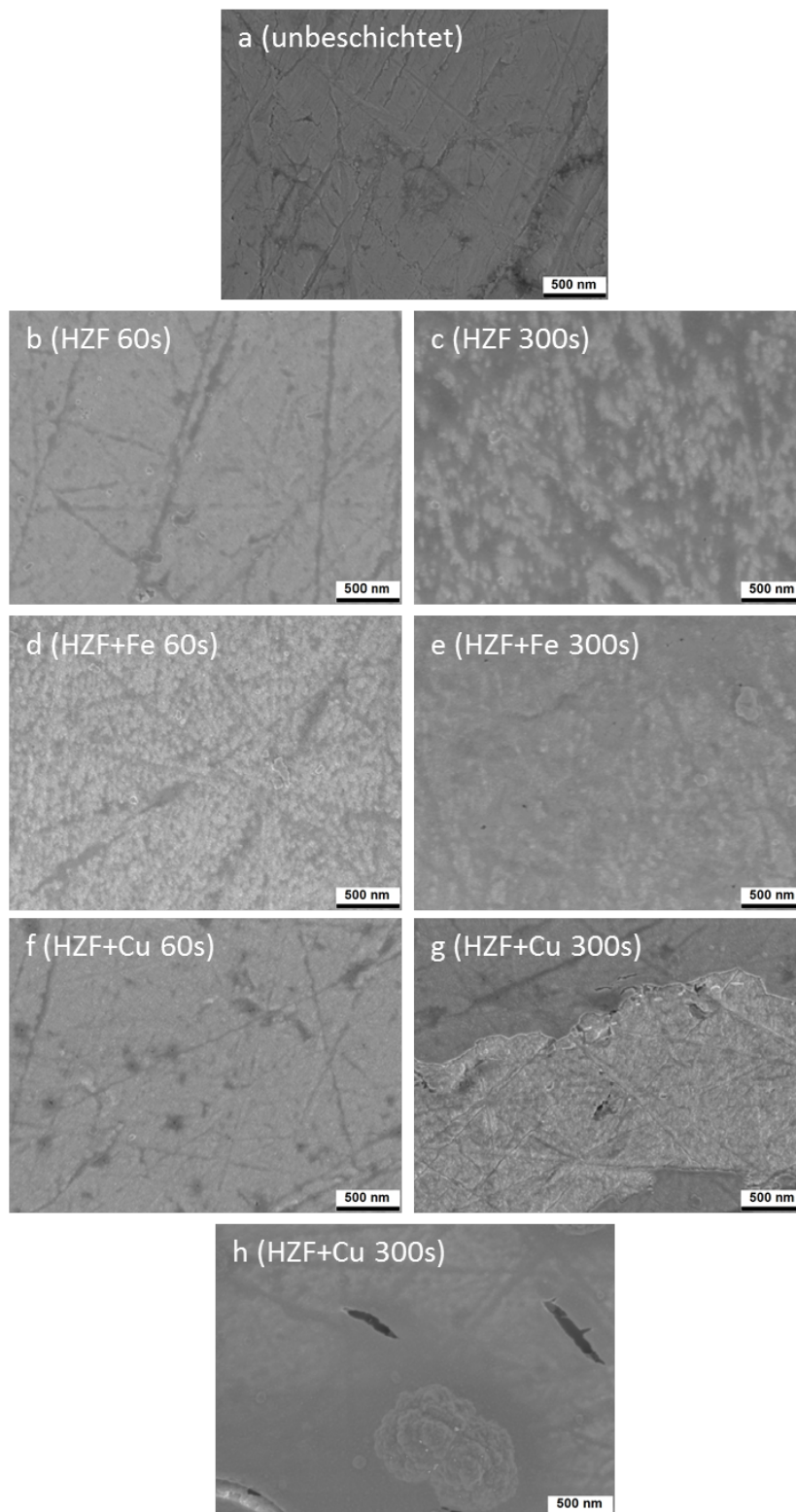


Abbildung 5.6: FE-REM-Aufnahmen von polierten und beschichteten HDG-Substraten. a) unbeschichtet, b) HZF (60 s), c) HZF (300 s), d) HZF+Fe (60 s), e) HZF+Fe (300 s), f) HZF+Cu (60 s), g) HZF+Cu (60 s), h) HZF+Cu (300 s).

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

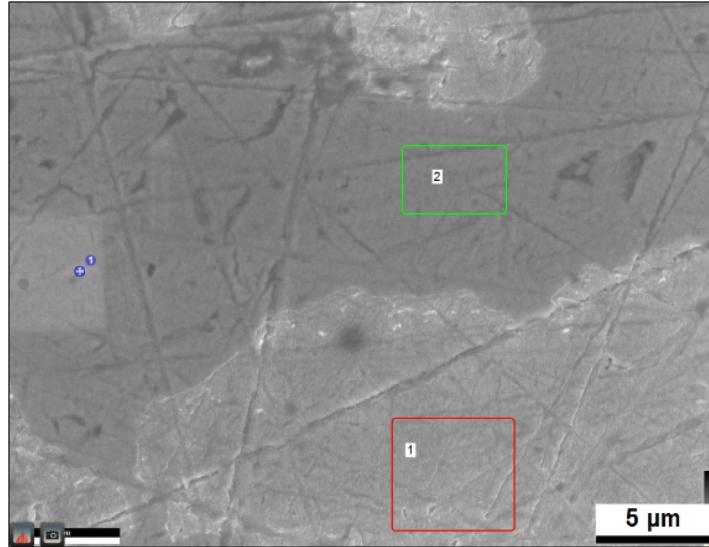


Abbildung 5.7: Bereiche der EDX-Analyse der Variante HZF+Cu (Beschichtungszeit: 60 s) Das EDX-Mapping 1 ist auf einer ZrO_2 -beschichteten Stelle durchgeführt worden, während EDX-Mapping 2 auf einer unbeschichteten Stelle durchgeführt wurde. Punktanalyse 3 wurde zur Bestätigung der Ergebnisse von Fläche 1 durchgeführt.

Tabelle 5.2: Mittels EDX quantifizierter Zr-Gehalt an den unterschiedlichen Stellen auf dem beschichteten Substrat (HZF+Cu 60 s). Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

EDX-Bereich	Zr L [At.%]
1	2,1
2	0
3	2,7

Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass die Schichtbildung der Konversionsschicht an zementierten Kupfer-Mikro-Kathoden startet und lateral aufwächst. Aufgrund des Detektionslimits des EDX-Analysators ist ein direkter Nachweis des reduzierten Kupfers auf der Substratoberfläche nicht möglich. Warum dieses Verhalten nicht an Eisen-Mikro-Kathoden beobachtet werden kann, wird in Abschnitt 5.7 ausführlich diskutiert. Ähnliche Beobachtungen konnten an verschiedenen Substraten gemacht werden, deren heterogene Überzugsstruktur in einem korrosiven Medium zu einer Separation der Anoden- und Kathodenreaktion führte [44][43][45].

Nach 300 s Beschichtungszeit (Abb. 5.6c, 5.6e, 5.6h), werden die Unterschiede der verschiedenen Konversionslösungen sichtbar. Sowohl die unadditivierte als auch die Fe^{3+} modifizierte Lösung bilden eine geschlossene Konversionsschicht auf dem Substrat.

Die Polierriefen sind nach 300 s Beschichtungszeit nicht mehr sichtbar. Im Gegensatz zu Untersuchungen anderer Autoren konnten keine Defekte bzw. Mikro-Risse in den applizierten ZrO_2 -Schichten gefunden werden. Als mögliche Ursachen solcher Defekte wurden inhomogenes Schichtwachstum sowie Entwässerungsprozesse diskutiert, die zu Eigenspannungen sowie Rissbildung führen können [41][39]. ZrO_2 -Partikel, mit einem Durchmesser zwischen 20 und 250 nm, sind ebenfalls auf beiden Konversionsschichten zu erkennen.

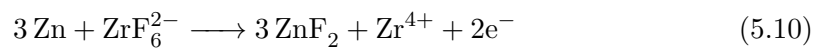
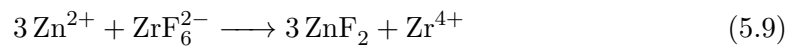
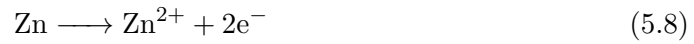
Der in XPS-Messungen gezeigte signifikante Effekt des $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf die Konversionsschichtbildung wird durch die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.6 h bestätigt. Die nach 300 s ausgebildete Konversionsschicht erscheint deutlich gleichmäßiger und dicker. Darüber hinaus sind die gebildeten ZrO_2 -Partikel deutlich größer (1 μm). Aufgrund der bereits diskutierten Eigenspannungen und Dehydratationsprozesse kam es bei diesen dicken Schichten zu Mikro-Rissen. Eine Schichtbeschädigung durch die REM-Analytik, in Folge der Evakuierung der Atmosphäre im Rasterelektronenmikroskop, kann ausgeschlossen werden, wie elektrochemische Messungen gezeigt haben (s. Kapitel 5.7 & 5.8)

5.7 *In situ* Ruhepotentialmessungen während des Beschichtungsprozesses

In situ Ruhepotentialmessungen (engl. open circuit potential, OCP) haben sich in einer Vielzahl von Studien bewährt, um Reaktionen *in situ* zu verfolgen, die während des Konversionsprozesses auf der Substratoberfläche ablaufen [92][93][47][94]. In Abbildung 5.8 sind die Ruhepotentiale von alkalisch gereinigten HDG-Substraten in den verschiedenen Konversionslösungen dargestellt. Der grau hinterlegte Bereich zeigt das Ruhepotential, während die native Zink- und Aluminium-Oxyhydroxid Schicht aufgelöst wird. Der weiße Bereich zeigt die Lage des Ruhepotentials während des Aufbaus der Konversionsschicht. Während der ersten 5-8 s (grau hinterlegter Bereich in Abb. 5.9) fallen alle Ruhepotentiale stark ab. Dies kann mit folgendem vereinfachten Modell interpretiert werden: Die native Zink- und Aluminium-Oxyhydroxid-Schicht wird durch die saure Konversionslösung

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

aufgelöst und das metallische Substrat zeigt ein „aktives Korrosionsverhalten“ [95]. Darüber hinaus wird das Ruhepotential durch die Anwesenheit von Fluoridspezies in der Konversionslösung aufgrund der folgenden Komplexbildungsreaktion mit Zn^{2+} Ionen in negative Richtung verschoben:



Gl. (5.8) stellt die Elektrodenreaktion dar, Gl. (5.9) beschreibt die Bildung des Zinkfluorids und Gl. (5.10) gibt die Bruttoreaktion an.

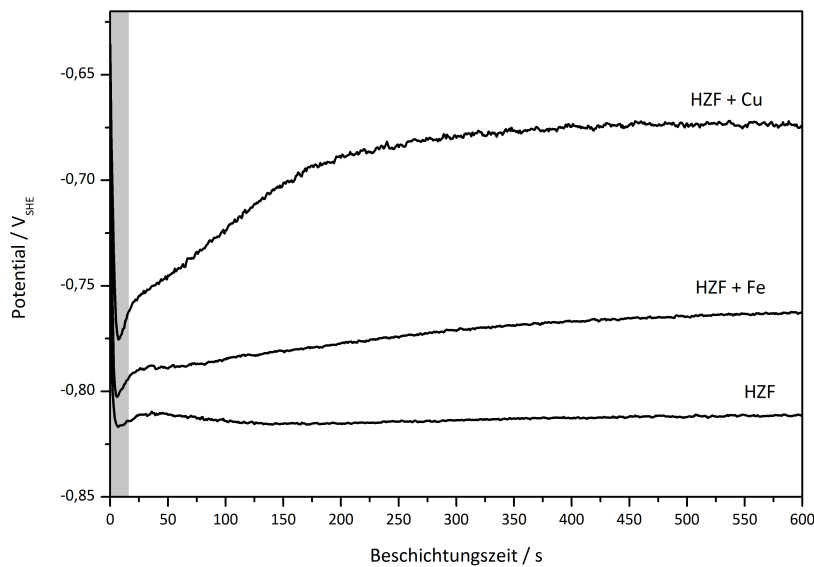


Abbildung 5.8: Ruhepotentiale der alkalisch gereinigten HDG-Substrate während der Beschichtung in verschiedenen Konversionslösungen. Der grau hinterlegte Bereich ist der Auflösung der nativen Oxidschicht zuzuordnen, während in dem weißen Bereich die Schichtbildung abläuft.

Im Falle der unadditvierten Konversionslösung steigt das Ruhepotential nach 8 s leicht von $-0,817 \text{ V}_{SHE}$ auf $-0,811 \text{ V}_{SHE}$ an. Wenn die Konversionslösung Fe^{3+} bzw. Cu^{2+} -Ionen enthält, verschiebt sich das Ruhepotential prinzipiell in positivere Richtung: für HZF+Fe nach 6 s auf $-0,803 \text{ V}_{SHE}$ bzw. für HZF+Cu auf $-0,775 \text{ V}_{SHE}$ nach 8

5.7 In situ Ruhepotentialmessungen während des Beschichtungsprozesses

s. Diese Verschiebung wird durch die Reduktion der Fe^{3+} - bzw. Cu^{2+} -Ionen auf der Substratoberfläche verursacht (vgl. Rkt. 5.6 & 5.7). Dies führt zu einem positiveren Mischpotential des elektrochemischen Gleichgewichts der Eisen- bzw. Kupfer-haltigen Zink-Oberfläche (vgl. Rkt. 5.11 & 5.14).

Die Triebkraft (Elektromotorische Kraft, EMK) der Eisen- bzw. Kupfer- Reduktion kann mittels folgender Nernst-Gleichungen einer Kupfer- bzw. Eisenelektrode bestimmt werden:

$$\varepsilon\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}^{3+}}\right) = \varepsilon^{\circ}\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}^{3+}}\right) + \left(\frac{RT}{3F}\right) \cdot \ln\left(\frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe})}\right) \quad (5.11)$$

$$\approx -0,036V_{\text{SHE}} + \left(\frac{R \cdot 298K}{3F}\right) \cdot \ln(1 \cdot 10^{-4}) \quad (5.12)$$

$$= -0,746V_{\text{SHE}} \quad (5.13)$$

mit $a(\text{Fe})=1$, $a(\text{Fe}^{3+}) = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^{\circ}}$ mit $c^{\circ} = 1\text{mol/l}$, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1\text{mmol/l}$, $\varepsilon^{\circ}\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}^{3+}}\right) = +0,036V_{\text{SHE}}$,

$$\varepsilon\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}^{2+}}\right) = \varepsilon^{\circ}\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}^{2+}}\right) + \left(\frac{RT}{2F}\right) \cdot \ln\left(\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})}\right) \quad (5.14)$$

$$\approx 0,34V_{\text{SHE}} + \left(\frac{R \cdot 298K}{2F}\right) \cdot \ln(1 \cdot 10^{-4}) \quad (5.15)$$

$$= -0,133V_{\text{SHE}} \quad (5.16)$$

mit $a(\text{Cu})=1$, $a(\text{Cu}^{2+}) = \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c^{\circ}}$ mit $c^{\circ} = 1\text{mol/l}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1\text{mmol/l}$, $\varepsilon^{\circ}\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}^{2+}}\right) = +0,340V_{\text{SHE}}$.

Die Ruhepotentialmessung in der HZF-Lösung ohne Fe^{3+} oder Cu^{2+} führt zu einem Zn/Zn^{2+} Potential von ca. $-0,8 V_{\text{SHE}}$. Dies ist $0,05 V$ bzw. $0,67 V$ negativer als die Potentiale der Fe/Fe^{3+} - bzw. Cu/Cu^{2+} -Elektroden und führt somit zu einem deutlich positiveren Mischpotential der Substrate in den additivierten Konversionslösungen.

Die unterschiedlichen Steigungen nach den lokalen Minima in den verschiedenen Ruhepo-

tentialverläufen können ebenfalls mithilfe der Nernst-Gleichungen interpretiert werden. Die EMK der Kupferreduktion (Rkt. 5.7) ist ca. 0,6 V höher als die der Eisenreduktion (Rkt. 5.6). Die Triebkraft der Reduktion ist also für Kupfer größer als für Eisen und resultiert in einer stärkeren Steigung des Potentialverlaufs. Folgende Reihenfolge der Steigungen kann in den Ruhepotentialverläufen beobachtet werden:



Die Eisen- bzw. Kupferabscheidung auf dem Substrat führt zu lokalen Kathoden, an denen bevorzugt die Wasserstoffentwicklung bzw. Sauerstoffreduktion abläuft. Aufgrund des deutlich höheren Potentialunterschieds zwischen dem abgeschiedenen Kupfer und der Zinkoberfläche kommt es ausschließlich am Kupfer zu den benötigten Kathodenreaktionen (Rkt. (5.3) & (5.4)). Dies führt nach kurzen Beschichtungszeiten zu einem inhomogenen Schichtwachstum, wie in den dazugehörigen REM-Aufnahmen gezeigt werden konnte (Abb. 5.6g). Darüber hinaus wird bei der Alkalisierung der Grenzfläche die erhöhte Kinetik der Sauerstoffreduktion an Kupfer (relativ zu Eisen und Zink) eine wichtige Rolle spielen. Im Gegensatz dazu ist die EMK zwischen dem zementierten Eisen und dem Substrat signifikant kleiner. Aufgrund dessen läuft die benötigte Alkalisierung der Grenzfläche sowohl an dem abgeschiedenen Eisen als auch an der Zinkoberfläche ab. Dies führt zu einer gleichmäßigen Bedeckung der Substratoberfläche und ähnelt mehr dem HZF-System, wie in den REM-Aufnahmen gezeigt werden konnte (Abb. 5.6b & 5.6d).

Zwischen 8 und 600 s werden die Ruhepotentiale aller drei Varianten zeitunabhängig, d.h. es stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen dem Substrat und der Konversionslösung ein – das Schichtwachstum kommt zum Erliegen (vgl. Abb. 5.2). Während die Ruhepotentiale der Varianten HZF und HZF+Fe nach ungefähr gleichen Beschichtungszeiten zeitunabhängig werden, stellt sich ein unverändertes Ruhepotential für die Variante HZF+Cu erst deutlich später ein. Auch hier kann der unterschiedliche Verlauf des Ruhepotentials über die deutlich höheren Potentialunterschiede erklärt werden. Während an den lokalen Mikrokathoden, aufgrund der beschleunigten Schichtbildungskinetik, große Mengen der Konversionsschicht ausfallen, bleiben diese Areale

unbeschichtet und werden erst nach längeren Beschichtungszeiten (~ 300 s) bedeckt. Aufgrund dessen wird mittels XPS-Tiefenprofilierung zwar bereits nach kürzeren Beschichtungszeiten eine (gemittelte) höhere Schichtdicke gefunden, welche aber sehr inhomogen auf dem Substrat verteilt ist. Erst nach dem Zuwachsen des kompletten Substrates wird das Ruhepotential zeitunabhängig, was im Einklang mit den gemessenen oberflächenanalytischen Untersuchungen steht.

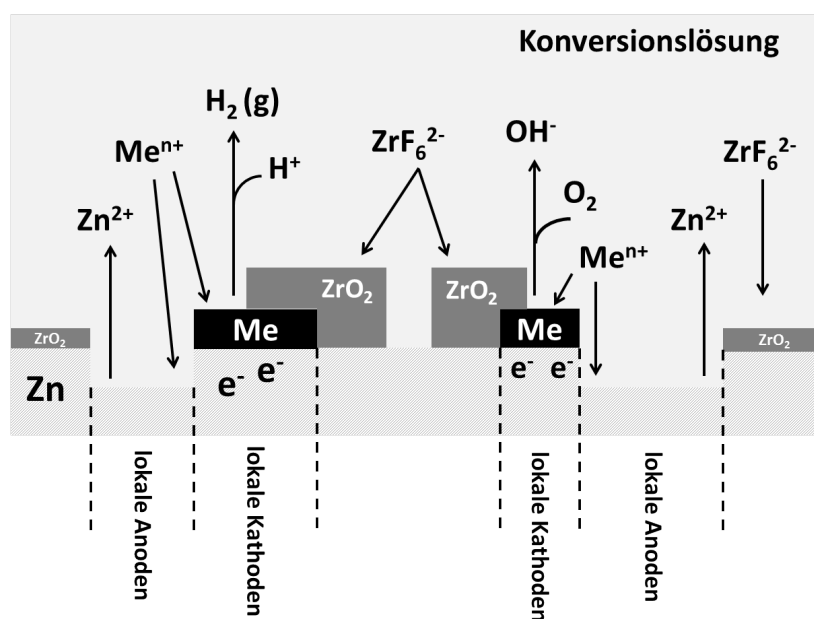


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Schichtbildungsmechanismus.

Die Ergebnisse der oberflächenanalytischen und elektrochemischen Messungen erlauben es, einen möglichen Schichtbildungsmechanismus zu entwickeln. In Abbildung 5.9 ist der schematische Abscheidemechanismus der modifizierten ZrO_2 -Konversionsschichten zusammenfassend dargestellt.

5.8 Untersuchung der korrosionsschützenden Eigenschaften der modifizierten Konversionsschichten

Um eine Aussage über die korrosionsschützenden Eigenschaften der applizierten Konversionsschichten treffen zu können, wurden die Proben in einem 0,1 M Na_2SO_4 -Elektrolyten polarisiert. Die beschichteten HDG-Substrate wurden ausgehend vom Ruhepotential

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

auf -1,1 V_{SHE} mit einer Rate von 5 mV/s und danach mit der gleichen Rate auf -0,4 V_{SHE} polarisiert. Die Auswertung der Korrosionsstromdichte erfolgte nach der Methode von Allen und Hickling [67]. In Abbildung 5.10 sind die gemessenen Korrosionsstromdichten der verschiedenen Konversionsschichten sowie der unbeschichteten Referenz dargestellt. Die Applikation der HZF und der HZF+Fe Schicht führte zu einer Reduktion der Korrosionsstromdichte von bis zu 95 % im Vergleich zu der unbehandelten, alkalisch gereinigten Referenz ($i_{corr} = 47,9 \pm 3,4 \mu A/cm^2$). Dies bedeutet, dass die Konversionsschichten signifikant die Korrosionsreaktionen an der Grenzfläche der Probe und des Elektrolyten reduzieren. Mit längeren Beschichtungszeiten (300 s) steigen die Korrosionsstromdichten für die Varianten HZF ($i_{corr} = 2,5 \pm 0,1 \mu A/cm^2$) und HZF+Fe ($i_{corr} = 1,8 \pm 0,1 \mu A/cm^2$) leicht an. Trotz dieses Anstiegs eignen sich diese beiden Varianten für einen Einsatz in einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess, da bereits kurze Beschichtungszeiten ausreichend sind, um die Korrosionsstromdichte deutlich zu reduzieren.

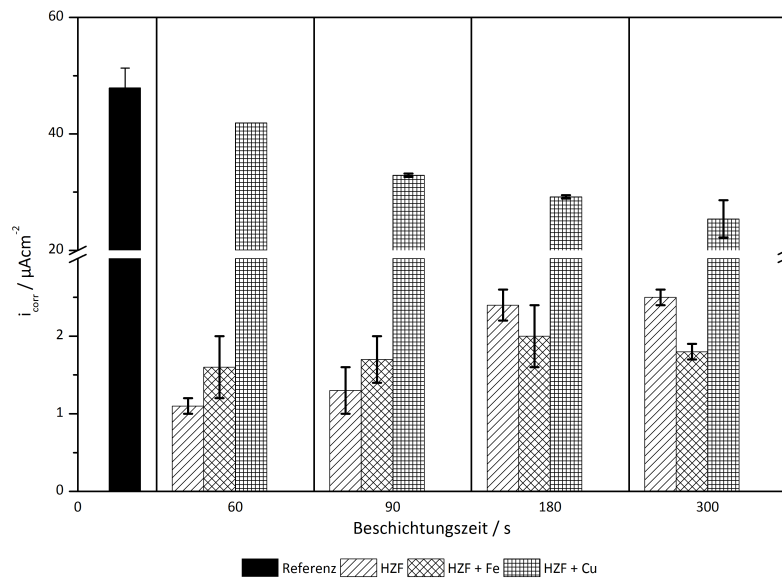


Abbildung 5.10: Ermittelte Korrosionsstromdichte i_{corr} für verschiedene Konversionsschichten auf alkalisch gereinigten HDG-Substraten.

In Abbildung 5.11 a) – c) sind die Polarisationskurven für alle Varianten dargestellt, die für 60, 90, 180 und 300 Sekunden in den jeweiligen Konversionslösungen behandelt wurden. Verglichen mit der unbehandelten Referenz ist das Korrosionspotential der

5.8 Untersuchung der korrosionsschützenden Eigenschaften der modifizierten Konversionsschichten

Varianten HZF und HZF+Fe zu kathodischeren Werten hin verschoben. Darüber hinaus kann eine Verringerung der Stromdichte der Sauerstoffreduktion beobachtet werden. Diese Messergebnisse deuten darauf hin, dass die Konversionsschichten als Barriere für den Sauerstoff dienen. Ein ähnlicher Effekt kann beobachtet werden, wenn die gleichen Messungen an einem unbeschichteten Substrat durchgeführt werden und der Elektrolyt mit Stickstoff gespült wird. Die Verarmung des Sauerstoffs als Reaktionspartner führt zu einer Verschiebung des Korrosionspotentials in kathodischere Richtung und die Sauerstoffreduktionsstromdichte nimmt wie erwartet ab (s. Abb. 5.11 d)). Stratmann et al. [2] zeigten, dass die Reduktion des Sauerstoffes und die damit einhergehende Alkalisierung der Grenzfläche an dem Metall/Lack-Verbund der entscheidende Schritt der Lackenthaftung ist. Durch die applizierten Konversionsschichten ist die Sauerstoffreduktion gehemmt und eine Lackenthaftung sollte im Falle eines Mehrschichtsystems (Metall/Konversionsschicht/Lack) deutlich gehemmt sein.

Die Polarisationskurven der Variante HZF+Cu zeigen keine Reduktion der Korrosionsstromdichten. Die Entwicklung der beschichtungszeitabhängigen Korrosionsstromdichten korreliert mit den Ergebnissen der REM-Aufnahmen sowie der Ruhepotentialmessungen (s. Abb. 5.6 & Abb. 5.8). Nach kurzen Beschichtungszeiten (z.B. 60 s) wächst die ZrO_2 -Konversionsschicht auf den lokalen Kupfer-Mikrokathoden auf dem Zinksubstrat auf. Dies führt, wie bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert, zu unbeschichteten Bereichen auf dem Substrat und in Folge dessen zu einem deutlich niedrigeren Barriere-Effekt der nur partiell aufgewachsenen Oxidschicht. Mit längeren Beschichtungszeiten wächst die Schicht lateral um die Kathoden und die Korrosionsstromdichte sinkt durch den Barriere-Effekt. Allerdings kann auch nach 300 s in der Konversionslösung kein ähnlicher Korrosionsschutz wie für HZF und HZF+Fe gemessen werden, da die dicken Konversionsschichten aufgrund von Eigenspannungen defekt sind und keinen ausreichenden Schutz bieten. Im direkten Vergleich schneidet also die Cu^{2+} -Variante, bzgl. der Barrierewirkung, deutlich schlechter ab.

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

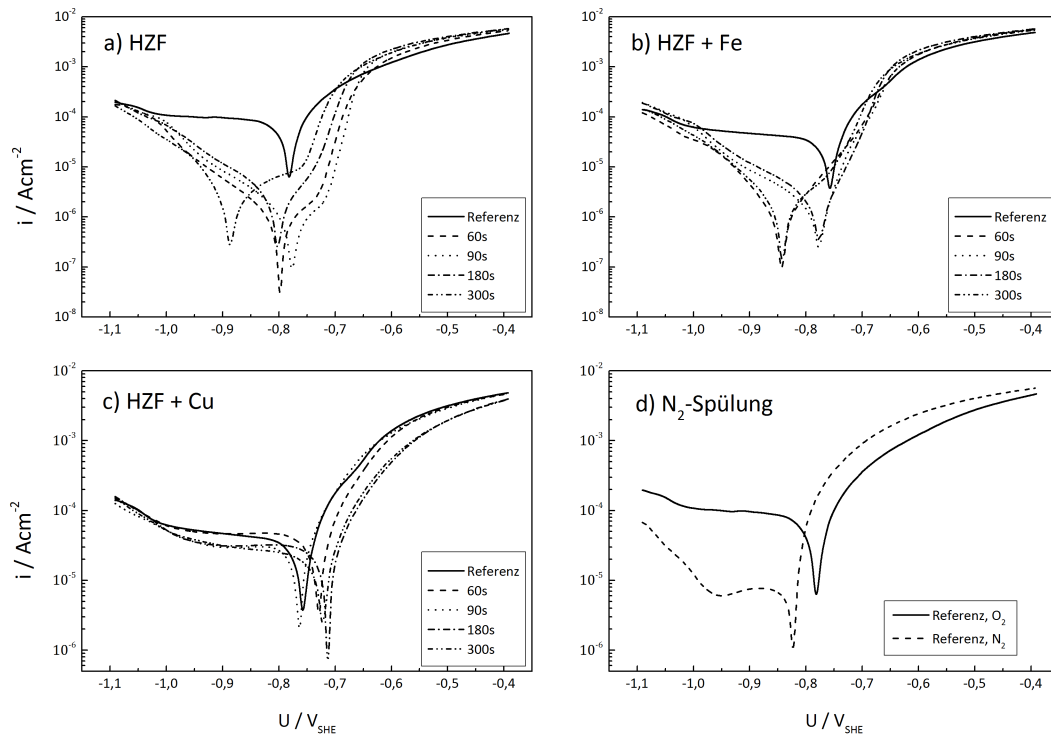


Abbildung 5.11: a) - c) Polarisationskurven verschiedener HDG-Substrate, die für 60, 90, 180 und 300 s in verschiedenen Konversionslösungen beschichtet wurden (Elektrolyt: O_2 -gespülte, 0,1 M Na_2SO_4 , $T \sim 20^\circ C$); d) Polarisationskurve eines unbeschichteten HDG-Substrats in einem unterschiedlich gespülten Elektrolyten (O_2 bzw. N_2).

Neben der klassischen Voltammetrie hat sich der Einsatz der Raster-Kelvinsonde bewährt, um den Korrosionsschutz von Konversionsschichten auf verzinktem Bandstahl zu untersuchen. Da in der Vergangenheit bereits SKP-Messungen an verschiedenen Konversionsschichten [96][70][38] durchgeführt worden sind, sollen an dieser Stelle die hier präsentierten Ergebnisse nur verkürzt diskutiert werden. Die Messung erfolgte auf einer Fläche von $5000 \mu m \times 2000 \mu m$ (s. Abbildung 5.12) mit einer Schrittweite von $200 \mu m \times 400 \mu m$. Um den Einfluss der Konversionsschicht auf das Kontaktpotential in einer Messung vergleichen zu können, wurden halbseitig beschichtete Proben hergestellt.

5.8 Untersuchung der korrosionsschützenden Eigenschaften der modifizierten Konversionsschichten

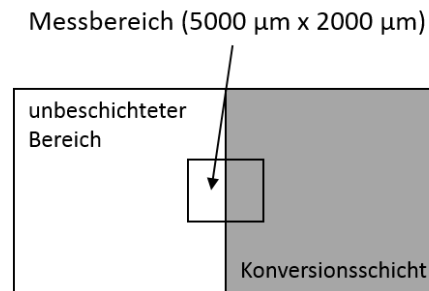


Abbildung 5.12: Probengeometrie der durchgeführten SKP-Messungen an Konversionsschichten auf HDG-Substraten.

In Abbildung 5.13 a) ist das 3-dimensionale Kontaktpotentialprofil eines HDG-Substrats dargestellt, welches halbseitig mit HZF für 300 s beschichtet wurde. Man kann beobachten, dass sich zwischen der unbehandelten Zn-Oxyhydroxid Oberfläche, deren Potential bei ca. 0 mV liegt, und der beschichteten ZrO_2 -Oberfläche eine Potentialdifferenz von ca. 250 mV ausgebildet hat. Der gleiche Effekt ist bei der Variante HZF+Fe zu beobachten (Abbildung 5.13 c)). Dort beträgt die Differenz ca. 200 mV. Diese Verschiebung des Kontaktpotentials zu negativeren Werten wird durch den Barriereeffekt der Konversionsschicht verursacht und nachfolgend erklärt.

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

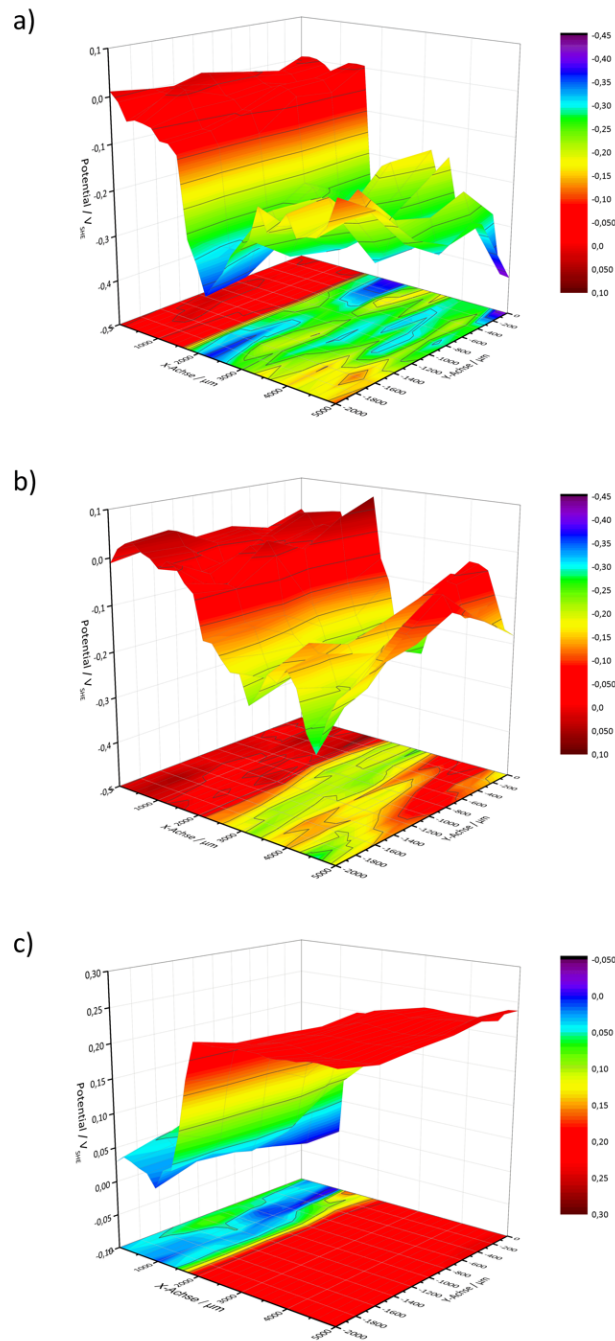


Abbildung 5.13: Potentialprofile von halbseitig durch verschiedene Konversionslösungen beschichteten HDG-Substraten. a) HZF, b) HZF+Fe, c) HZF+Cu.

Im Fall eines oxidbedeckten Metalls setzt sich die gemessene Voltapentialdifferenz $\Delta\Psi_{Ref}^{MeOx}$ wie folgt zusammen [38]:

$$\Delta\Psi_{Ref}^{MeOx} = \frac{1}{F} \left(\mu_e^{Me} + W^{Ref} \right) - \left(\Delta\Phi_{MeOx}^{Me} + \Delta\Phi_{MeOx} + \chi_{MeOx} \right) \quad (5.17)$$

mit: $\Delta\Psi_{Ref}^{MeOx}$ - gemessene Voltapentialdifferenz der Kelvinsonde, μ_e^{Me} - chemisches Potential der Elektronen aus dem Metall, W^{Ref} - Austrittsarbeit der Messnadel der Kelvinsonde, χ_j - Oberflächenpotential, $\Delta\Phi_j^i$ - Galvani-Potentialdifferenz der jeweiligen Grenzflächen.

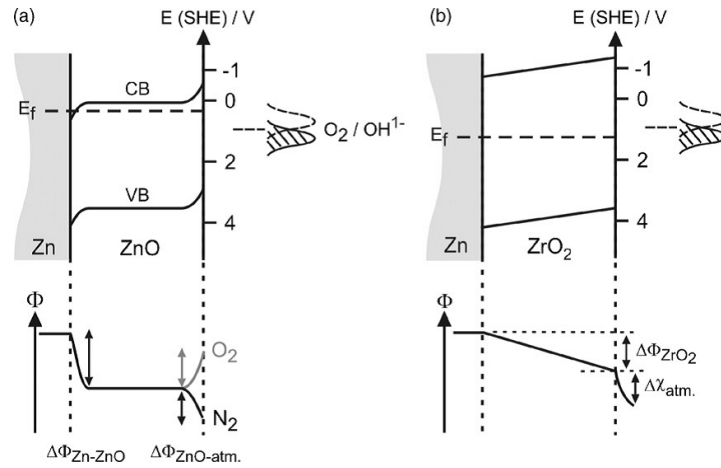


Abbildung 5.14: Schematische Bandstruktur der Oberfläche eines n-halbleitenden Zinkoxids (a) oder einer isolierenden ZrO_2 -Konversionsschicht (b). Entnommen aus [38].

Die Galvani-Potentialdifferenzen sowie die Potentialverteilung an den Grenzflächen der betrachteten Metall/Metalloxid-Systeme nach Stromberg et al. [38] sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Oberfläche des Zinks besteht aus n-halbleitendem ZnO ($E_g = 3,2$ eV) und isolierendem ZrO_2 ($E_g = 4,65$ eV). Das resultierende Potential einer n-halbleitenden Zinkoxidoberfläche wird signifikant von adsorbierten Sauerstoff bestimmt. Die relative Lage der Energieniveaus des Leitungsbandes des Zinkoxids und der elektronischen Zustände des Sauerstoffs erlauben einen Elektronentransfer an der Grenzfläche Zinkoxid/Atmosphäre, so dass Sauerstoff reduziert werden kann. Aufgrund dieser Elektronentransferreaktion vom n-Halbleiter zum adsorbierten Sauerstoff kommt es zu einer Verarmung von Elektronen und zu einer Bandverbiegung an der äußeren

Grenzfläche und infolge dessen zu einer Potentialverschiebung.

Im Gegensatz zu n-halbleitendem Zinkoxid besteht die applizierte Konversionsschicht aus isolierendem ZrO_2 , das einen Elektronentransfer an die Grenzfläche verhindert, so dass kein adsorbierter Sauerstoff reduziert werden kann, so dass im Fall einer kompakten und dichten Konversionsschicht die gemessene Voltapentialdifferenz zwischen dem Metalloxid und der Kelvinsonde unabhängig von der eingestellten Messatmosphäre (N_2 bzw. O_2) ist. Um diesen Effekt an den hergestellten Proben zu untersuchen, wurden Voltapential-Messungen unter feuchter Raumluft und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Um die Signifikanz der Messungen beurteilen zu können, wurden die Messungen mehrmals wiederholt. Die gemessenen Potentiale sind in Abbildung 5.15 als Balkendiagramm dargestellt. Die unbeschichtete, alkalisch gereinigte HDG-Oberfläche zeigt nach dem Atmosphärenwechsel eine signifikante Potentialverschiebung in kathodischer Richtung, während die Konversionsschichten kein solches Verhalten zeigen. Die theoretischen Überlegungen von Stromberg et al. [38] und Klimow et al. [70] konnten an den präparierten Proben also bestätigt werden.

Das 3-dimensionale Kontaktpotentialprofil (Abbildung 5.13 c)) der Variante HZF+Cu zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen Konversionsschichten keine Verschiebung zu negativeren Potentialen, sondern in Richtung positivere Potentiale. Ausgehend von den *in situ* Ruhepotentialmessungen und den oberflächenanalytischen Ergebnissen kann diese anodische Potentialverschiebung (~ 200 mV) im Sinne der Kupferabscheidung auf dem Substrat interpretiert werden. Das abgeschiedene Kupfer dominiert offenbar das gemessene Kontaktpotential, während die defektreiche Konversionsschicht zu keiner signifikanten Verminderung der Sauerstoffreduktion führt. Die SKP-Messungen bestätigen damit die Stromdichte-Potentialkurven, die ebenfalls keinen Barriereffekt der Konversionsschicht zeigten.

Die SKP-Technik erlaubt zudem Aussagen über die Homogenität der applizierten Konversionsschichten, wie Forget et al. [96] an chromatierten HDG-Substraten zeigen konnten. Je gleichmäßiger die Potentialprofile der beschichteten Oberfläche sind, desto homogener ist die abgeschiedene Korrosionsschutzschicht auf dem Substrat. Im direkten Vergleich der Varianten HZF und HZF+Fe fällt auf, dass die abgeschiedenen

Konversionsschichten qualitativ ähnlich sind. Die Inhomogenitäten im Potentialprofil sind bei beiden Varianten zu beobachten und durch die dünnen Konversionsschichten zu erklären. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen führte die Beschichtung in einem Cu^{2+} -modifizierten Konversionsbad zu deutlich homogeneren Potentialprofilen. Es ist anzunehmen, dass die höheren Schichtdicken zu diesem Ergebnis führen.

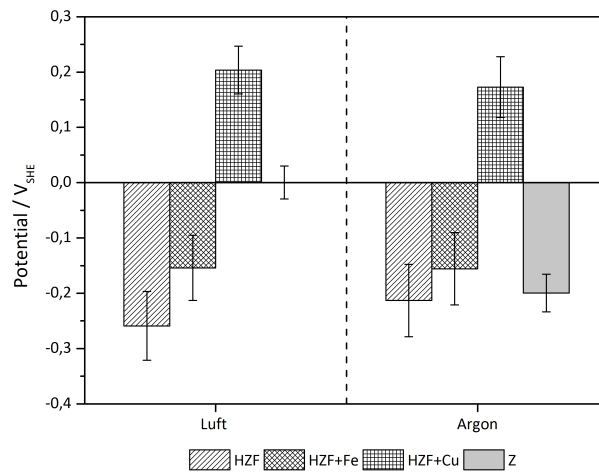


Abbildung 5.15: Vergleich der Kontaktpotentiale von beschichteten HDG-Substraten und einer unbeschichteten Referenz. Die Messung wurden unter feuchter Luft- und Argon-Atmosphäre durchgeführt.

5.9 Zusammenfassung

Ziel dieser Untersuchung war, die Schichtbildungskinetik der Zr-basierenden Konversionsschichten zu beschleunigen und die applizierten ultradünnen Konversionsschichten zu charakterisieren. Aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung kommerzieller Konversionslösungen wurde eine vereinfachte Modelllösung verwendet, anhand derer die Wirkung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ auf die Schichtbildungskinetik untersucht werden konnte. Unter der Verwendung oberflächenanalytischer Messverfahren (XPS, ToF-SIMS, FE-REM) sowie komplementärer elektrochemischer Untersuchungen (*in situ* Ruhepotentialmessungen, Stromdichte-Potentialkurven, SKP-Messungen) konnten folgende wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden:

5 Applikation und Charakterisierung Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

- XPS-Untersuchungen zeigten, dass die applizierten Konversionsschichten größtenteils aus ZrO_2 bestehen. Mittels XPS-Tiefenprofilen konnten geringe Mengen von Fe und Cu in der Konversionsschicht nachgewiesen werden. Durch den Zusatz von Cu^{2+} -Ionen in dem Konversionsbad konnte die mittlere Schichtdicke auf dem Substrat, im Vergleich zu den Varianten HZF und HZF+Fe, deutlich gesteigert werden.
- ToF-SIMS-Messungen zeigten, dass sich bereits nach kurzen Beschichtungszeiten (60 s) deckende Konversionsschichten auf dem Substrat gebildet haben. Aufgrund der begrenzten lateralen Auflösung des Messverfahrens konnten sich diese Ergebnisse im Fall der Variante HZF+Cu nicht mit den durchgeführten elektronenmikroskopischen Aufnahmen decken, die defektreiche Konversionsschichten zeigten.
- Die Morphologie der Konversionsschichten wurde mittels FE-REM-Aufnahmen charakterisiert. Diese Studien belegten, dass die Variante HZF+Cu nach kurzen Zeiten im Beschichtungsbad zu inhomogen aufgewachsenen ZrO_2 -Schichten führt. Im Gegensatz dazu wachsen die beiden anderen Varianten homogen und gleichmäßig auf dem Substrat auf.
- Mittels *in situ* Ruhepotentialmessungen wurde gezeigt, dass das Ruhepotential während der Beschichtung zu positiveren Werten verschoben wird. In Abhängigkeit der verwendeten Metallkationen kommt es zu einer prinzipiellen Verschiebung des Ruhepotentials durch die Bildung von Fe- oder Cu-Mikrokathoden auf dem Substrat. Die Zeitabhängigkeit des Potentialverlaufes korreliert mit dem Wachstum der ZrO_2 -Schicht.
- Stromdichte-Potential-Messungen belegten, dass die Korrosionsstromdichte nach kurzen Beschichtungszeiten der Varianten HZF und HZF+Fe um bis zu 95% im Vergleich zur alkalisch gereinigten Referenz gesenkt werden konnte. Im Falle der Variante HZF+Cu konnte ein solcher Abfall, aufgrund eines inhomogenen Schichtwachstums, nicht beobachtet werden.
- Der Barriere-Effekt der Konversionsschichten konnte zusätzlich mittels SKP-

Messungen anschaulich dargestellt werden. Im Vergleich zur unbeschichteten Substratoberfläche konnte für die Varianten HZF und HZF+Fe eine Kontaktpotentialverschiebung ins Kathodische gemessen werden. Diese Beobachtungen korrelieren mit Untersuchungen an anderen Konversionsschichten auf verzinkten Bandstählen. Die Variante HZF+Cu zeigte dagegen einen Potentialshift ins Anodische, der durch das abgeschiedene Kupfer erklärt werden kann.

Diese Messergebnisse lassen den Schluss zu, dass es prinzipiell möglich ist, die Abscheidung Zr-basierender Konversionsschichten chemisch zu beschleunigen. Zudem war es möglich, anhand der präsentierten Ergebnisse einen Schichtbildungsmechanismus zu postulieren.

6 Applikation und Charakterisierung

Silan-modifizierter ZrO_2 -Schichten auf verzinktem Bandstahl

6.1 Einleitung

In der Vergangenheit wurde ein breites Spektrum an neuartigen Korrosionsschutzschichten für verschiedene metallische Substrate untersucht. Der Fokus dieser Studien lag größtenteils auf oxidischen Schichten (SiO_2 [97], ZrO_2 [99], Al_2O_3 [100], TiO_2 [101] und CeO_2 [102]), die mittels klassischem Sol-Gel-Prozess appliziert wurden. Obwohl die Schutzwirkung dieser Schichten die Lebensdauer der behandelten metallischen Substrate signifikant verlängern konnte, gibt es eine Reihe von Nachteilen, die den technischen Einsatz solcher Korrosionsschutzsysteme beschränken: (1) Oxidschichten sind sehr spröde und relativ dick ($> 1 \mu\text{m}$); (2) Es werden hohe Prozesstemperaturen benötigt (400 - 800 °C), um die Schichten zu tempern [21][103]; (3) Aufgrund der relativ hohen Konzentration der Prekursoren im Sol-Gel-Bad sind die Lösungen nicht langzeitstabil. Um diese Limitierungen beseitigen zu können, wurde in den letzten Jahren intensiv daran gearbeitet, organische Spezies in solche Systeme einzubauen. Neben klassischen Polymeren wie Polymethylmethacrylat (PMMA) [104] oder Polyvinylbutyral (PVB) [105] wurden bifunktionelle Organosilane mit entsprechender chemischer Funktionalität eingesetzt [106][107][108]. Während die Punkte (1) und (2) durch die Einführung organischer Spezies gelöst wurden, konnte die Langzeitstabilität der Behandlungsbäder nicht signifikant verbessert werden.

Um diese Restriktionen zu umgehen, werden bifunktionelle Organosilane nicht primär als Prekursoren für Sol-Gel-Schichten verwendet, sondern als leistungsfähige Haftvermittler zwischen dem metallischen Substrat und einer organischen Beschichtung eingesetzt [25][33][37][34]. Da die Behandlungsbäder in einem solchen Fall nur Konzentrationen von ca. 1 Gew.% des Organosilans enthalten, ist die Langzeitstabilität um Größenordnungen höher und somit für den Einsatz im industriellen Maßstab geeignet.

Verschiedene Arbeitsgruppen untersuchten derartige haftvermittelnde Schichten und zeigten, dass korrosive Enthaftungsprozesse durch den Einsatz von Kopplungsmolekülen signifikant verlangsamt werden konnten. Neuere Untersuchungen zeigten, dass der Korrosionsschutz solcher Systeme weiter optimiert werden kann, wenn vor dem Lackierprozess Verbundsysteme auf dem metallischen Substrat abgeschieden werden. Die Grundidee dieser Grenzflächenmodifikation ist die Kombination einer isolierenden Schicht, im Sinne einer Elektronentransferbarriere, und einem geeigneten Haftvermittler, der eine kovalente Anbindung an den nachfolgenden Lack erzeugt.

Schinkinger applizierte mittels Flammenpyrolyse SiO_2 -Nanopartikel auf elektrolytisch verzinktem Bandstahl. Als Haftvermittler wurde eine 1%-ige wässrige Lösung der Organosilane γ -APS und γ -GPS verwendet. Anschließend wurden die Substrate mit einem CoilCoating-Lacksystem für den Automobilbereich (KTL-Ersatzlack, Fa. BASF) bzw. für den Bauaußeneinsatz (Polyester, Fa. ANNP) beschichtet. Die so hergestellten Proben zeigten in verschiedenen anwendungsnahen Korrosionsprüfungen vergleichbare Ergebnisse wie phosphatierte bzw. chromatpassivierte Referenzproben [1].

Einen ähnlichen Ansatz verfolgte Wapner [54], der die Kombination von isolierenden SiO_x -Plasmapolymerschichten und einem Organosilan (γ -APS) auf polierten Reineisen-substraten mittels verschiedener oberflächenanalytischer und elektrochemischer Messmethoden untersuchte, wobei die Delaminationskinetik von Metall/Klebstoff-Grenzflächen als Funktion der Vorbehandlung von besonderem Interesse war. Es konnte gezeigt werden, dass der Delaminationsprozess verlangsamt werden konnte, wenn eine dünne Plasmapolymerschicht appliziert wurde. Allerdings konnte der verwendete Epoxidklebstoff nicht feuchtestabil an die Plasmapolymerschicht anbinden. Erst die Kombination mit einem Haftvermittler führte zu einer optimalen Stabilisierung der Grenzfläche gegen

eine korrosive Degradation und eine Feuchtenthaftung der organischen Beschichtung.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die sehr guten Korrosionsschutzeigenschaften der etablierten Phosphatierung sowie der Chromatpassivierung durch die Kombination verschiedener Systeme erzielt werden können. Bisher findet die Kombination von einer aus H_2ZrF_6 -Lösung abgeschiedenen ZrO_2 -Schicht mit bifunktionellen Organosilanen keine Erwähnung im Schrifttum. Aus diesem Grund sollten im Rahmen dieser Dissertation die bereits diskutierten Zr-basierenden Konversionsschichten mit Haftvermittlern kombiniert werden, um die Grenzfläche des Substrates, im Sinne des Korrosionsschutzes, weiter zu optimieren. Als Haftvermittler wurde 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (γ -GPS) eingesetzt, das aufgrund seiner Epoxy-Funktion einen idealen Bindungspartner für den nachfolgenden Lack darstellt. Diese Zr-/Si-haltigen Konversionsschichten wurden mittels FT-IRRAS, XPS, ToF-SIMS und FE-REM oberflächenanalytisch charakterisiert. Die Bestimmung der Unterwanderungsgeschwindigkeit an lackierten Substraten erfolgte mittels *in situ* HR-SKP an speziell präparierten Proben.

6.2 Verwendete Substrate und Probenvorbereitung

Als Substrat wurde dressiertes, feuerverzinktes Stahlblech der ThyssenKrupp Steel Europe AG verwendet. Die Probenronden hatten einen Durchmesser von 5 cm. Die Zusammensetzung des Überzugs wurde mittels EDX quantifiziert und ist in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Reinigung der Proben erfolgte wie unter Kapitel 3.2 beschrieben.

Tabelle 6.1: Chemische Zusammensetzung des Bulk-Materials des verwendeten ZnAl-Überzugs (dressiert).

Element	Gew. %	At. %
Zn K	99,84	97,23
Al K	1,16	2,77

6.3 Applikation der Zr-Si-Konversionsschichten

Neben der Applikation der Zr-Si-Konversionsschichten wurden reine ZrO_2 -Schichten zu Vergleichszwecken hergestellt. Die Beschichtung der Proben erfolgte direkt im Anschluss des Reinigungsprozesses. Die ZrO_2 -Konversionsschichten wurden auf den metallischen Substraten durch Eintauchen in eine 1 mmol/l H_2ZrF_6 -Lösung appliziert. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels Ammoniumbicarbonat auf 4 eingestellt. Während des Beschichtungsprozesses wurde die Lösung bei Raumtemperatur ($T \sim 20^\circ\text{C}$) gerührt (300 rpm). Anschließend wurden die Proben mit ultrareinem Wasser ($T \sim 20^\circ\text{C}$, $\kappa \leq 0,005 \mu\text{S/cm}$) abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die verwendete Konzentration der eingesetzten Organosilane sowie deren Hydrolysedauer orientierte sich an Untersuchungen von Abel et al. sowie Yuan et al. [33][109]. Neben einem Mehrschichtsystem, welches sequentiell aufgebaut wurde (VBH-S), wurde auch eine Konversionsschicht untersucht, deren komplette Bestandteile in einem Schritt auf dem Substrat abgeschieden wurden (VBH-E). Um unerwünschte Kondensationsprodukte in den Applikationsbädern zu vermeiden, wurde der Haftvermittler aus einer 1%-igen Lösung des γ -GPS appliziert. Die Konversionsbäder wurden auf pH 4 eingestellt, da dies insbesondere für die Hydrolysegeschwindigkeit des γ -GPS vorteilhaft ist. Darüber hinaus

laufen die Kondensationsreaktionen bei diesem pH-Wert verlangsamt ab [31][110]. Die Hydrolysedauer lag bei 3 Stunden, um eine vollständige Hydrolyse der Methoxygruppen zu gewährleisten. Zum Schluss wurden die beschichteten Proben bei 90 °C getempert, um durch die Kondensationsreaktion zwischen dem Silanol und der Konversionsschicht stabile, kovalente Si-O-Zr-Bindungen zu erhalten. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Experimentelle Parameter für die Beschichtungsversuche der verschiedenen Konversionslösungen sowie deren chemische Zusammensetzung.

Variante	Konversionslösung	pH	Beschichtungszeit [s]
ZrO ₂	1 mmol/l H ₂ ZrF ₆ (rinse)	4	90
VBH-E	1 mmol/l H ₂ ZrF ₆ + 1 Gew.% γ -GPS	4	90
VBH-S	1. 1 mmol/l H ₂ ZrF ₆ (rinse)	4	90
	2. 1 Gew.% γ -GPS (no rinse)		

6.4 Präparation von organisch beschichteten

Delaminationsproben

Für die Untersuchung der kathodischen Delamination mit der HR-SKP wurden die Proben wie in Abschnitt 6.3 beschrieben vorbehandelt. Für die Defektpräparation wurden Teile der Substrate mittels eines schwach adhäsiven Klebestreifens maskiert und anschließend mittels Spin-Coater (Primus STT115, Fa. ATM Vision) mit einem kommerziellen Klarlack (Glasurit Klarlack 923-155, BASF Coatings GmbH) beschichtet. Die Applikationsdauer am Spin-Coater betrug 10 Sekunden bei 4500 rpm. Das Aushärten des Lacks erfolgte bei 60 °C für 30 Minuten in einem Trockenschrank. Die Schichtdicken für die HR-SKP-Messungen lagen, sofern nicht anders angegeben, zwischen 4-5 μ m. Nach dem Entfernen des Klebestreifens erhält man einen unbeschichteten Defektbereich, der bis auf die Metalloberfläche des Substrats reicht. Auf diesem Bereich wird ein Elektrolytreservoir präpariert, so dass der Elektrolyt mit der intakten Grenzfläche in Kontakt steht. Um ein Verlaufen des Elektrolyten zu verhindern, wird zusätzlich ein Polyurethan-Faden parallel zur präparierten Lackkante aufgeklebt (s. Abbildung

6.1 b). Um zu vermeiden, dass es durch die Applikation der Konversionsschicht sowie durch kleinste Abweichungen im Lackierprozess zu Streuungen der Messergebnisse kommt, wurden die zu untersuchenden Substrate so präpariert, dass sie zwei Grenzflächen aufwiesen. Anschließend wurden beide Bereiche in einem Schritt lackiert. Somit konnte gewährleistet werden, dass die Enthftungsgeschwindigkeit als Funktion der Vorbehandlung untersucht werden konnte und präparationsbedingte Abweichungen nicht die Untersuchungsergebnisse verfälschen (s. Abbildung 6.1 a). Die verwendete Präparationsroutine orientiert sich an Untersuchungen von Klimow et al. [70].

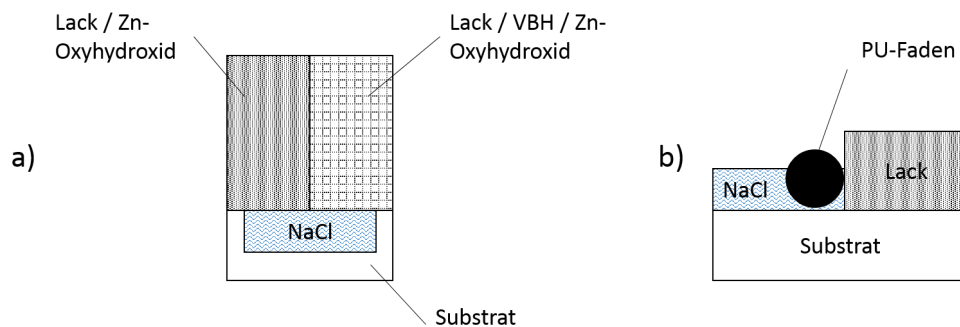


Abbildung 6.1: a) Substrat mit halbseitiger Vorbehandlung und Defektpräparation für Delaminationsuntersuchungen mittels HR-SKP; b) Seitenansicht des Probenaufbaus.

6.5 Präparation von organisch beschichteten Proben für ToF-SIMS-Mappings

Um den Schichtaufbau der applizierten Zr-Si-Konversionsschichten charakterisieren zu können, wurden die Proben zunächst schräg (ca. 15°) in Kunstharz eingebettet. Danach erfolgte ein metallografie-typisches abgestuftes Schleifen und polieren. Anschließend wurden die Proben mit einer oxidischen Poliersuspension (1 µm) bearbeitet. Um Messartefakte aufgrund von Oberflächenkontaminationen zu vermeiden, wurden die zu untersuchenden Stellen angesputtert. Der Ar⁺-Sputterprozess erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV für 10 Minuten, auf einer Fläche von 650 µm x 650 µm. Die Aufnahme der Mappings (250 µm x 250 µm) erfolgte anschließend durch den Beschuss mit Bi-Primärionen bei 25 kV.

6.6 Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversionsschichten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hybridschichten wurden oberflächenanalytisch mittels FT-IRRAS, XPS und ToF-SIMS charakterisiert. Da bereits in den vorherigen Kapiteln eine ausführliche Diskussion der XPS-Spektren der unmodifizierten ZrO_2 -Konversionsschicht erfolgte, beschränkt sich dieser Abschnitt auf die Diskussion der IR-Spektren. Zur besseren Übersicht sind die verschiedenen Bandenzuordnungen in Tabelle 6.3 aufgeführt.

In Abbildung 6.2 ist die chemische Zusammensetzung der applizierten ZrO_2 -Konversionsschicht auf einem feuerverzinkten und dressierten Substrat in einem IR-Spektrum dargestellt. Die ZrO_2 -Schicht weist im Bereich von ca. 3400 cm^{-1} eine sehr breite Bande auf, die der OH-Schwingung zuzuordnen ist. Neben auf der Probe adsorbiertem Wasser verursachen Zr-OH Gruppen diese Schwingungsbande. Darüber hinaus wird die Hydratation des ZrO_2 (s. Reaktionsgleichung 5.5, Kapitel 5) ergänzend zu dieser Schwingungsbande führen. Die dazugehörigen Deformationsschwingungsbanden $\delta(\text{OH})$ erscheinen in einem Bereich zwischen 1800 und 1200 cm^{-1} , welche als mögliche Bindungspartner für organische Beschichtungen in nachfolgenden Abschnitten von weiterem Interesse sein werden.

6.6 Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversionsschichten

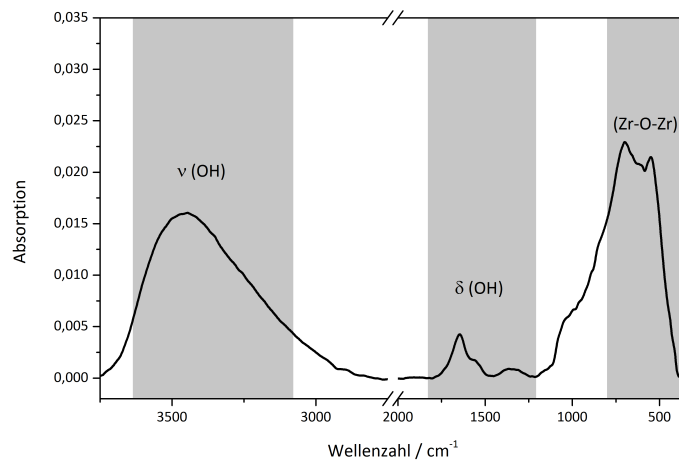


Abbildung 6.2: FT-IRRA-Spektrum der Zr-basierenden Konversionsschicht auf einem feuerverzinkten Substrat. Als Background wurde ein alkalisch gereinigtes feuerverzinktes Substrat verwendet.

Untersuchungen von Stromberg et al. [38] an ähnlichen Zr-basierenden Konversionsschichten zeigten, dass insbesondere der Bereich zwischen 1800 und 1350 Wellenzahlen zur Evaluierung des Schichtwachstums verwendet werden kann. Der $\delta(\text{OH})$ -Bereich kann mit zwei scharfen Gauss-Peaks bei 1644 und 1569 Wellenzahlen sowie einem breiten Peak bei 1423 cm^{-1} gefittet werden (s. Abbildung 6.3). Die Entfaltung dieser Schwingungsbanden zeigt, dass nur der Peak bei 1644 cm^{-1} stark von der Beschichtungszeit im Konversionsbad abhängig ist. Um die Zunahme des Bandenintegrals mit dem Schichtwachstum korrelieren zu können, wären noch ergänzende Untersuchungen mit schichtdickenbestimmenden Verfahren (z.B. XPS oder GD-OES) nötig. Da im Rahmen dieser Untersuchungen der Fokus auf der Schichtcharakterisierung bei industriell-typisch kurzen Kontaktzeiten in der Konversionslösung lag, sollten solche Untersuchungen im Rahmen weiterführender Studien durchgeführt werden und werden an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Die Absorptionsbanden zwischen 800 und 380 Wellenzahlen sind den Zr-O-Zr-spezifischen Schwingungsbanden zuzuordnen.

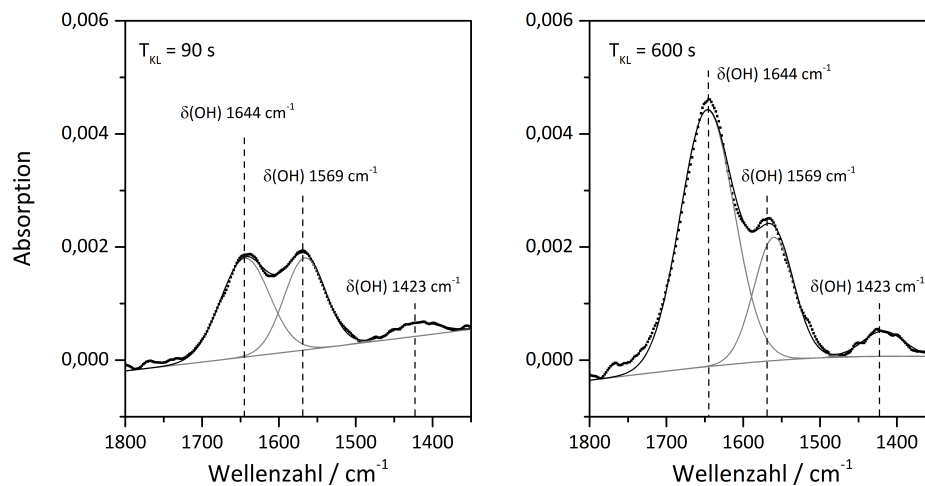


Abbildung 6.3: Gefittetes FT-IRRA-Spektrum der $\delta(\text{OH})$ -Bande bei $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ für verschiedene Immersionszeiten (90 bzw. 600 s) in der H_2ZrF_6 -Lösung.

Wie bereits diskutiert, sollte die Verwendung von Haftvermittlern die Delaminationskinetik solcher Systeme signifikant reduzieren. Durch den Aufbau eines definierten Mehrschichtsystems sollte einerseits der Elektronentransfer an der Grenzfläche inhibiert werden, andererseits der Lack kovalent an die Konversionsschicht anbinden können. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde ein ZrO_2 -beschichtetes Substrat für 90 Sekunden in eine 1 %-ige γ -GPS Lösung getaucht. Das erhaltene IRRA-Spektrum ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Erwartungsgemäß sind sowohl die Schwingungsbanden der ZrO_2 -Schicht, als auch der Haftvermittler zu erkennen. Das resultierende Spektrum kann als Kombination der Einzelspektren interpretiert werden [33]. Die symmetrische Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe bei 2858 cm^{-1} zeigt, dass die Hydrolyse der Methoxygruppen nach drei Stunden noch nicht vollständig ist.

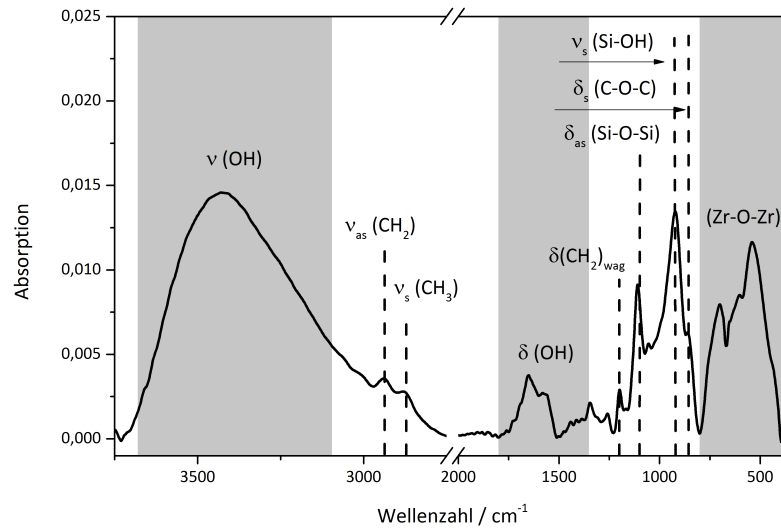


Abbildung 6.4: FT-IRRA-Spektrum der Variante VBH-S. Als Background wurde ein alkalisch gereinigtes feuerverzinktes Substrat verwendet.

Im Bereich zwischen 1200 und 800 cm^{-1} sind Si-Schwingungsbanden im Spektrum zu erkennen. Die asymmetrische Deformationsschwingungsbande bei 1113 cm^{-1} ist der Si-O-Si-Gruppe zuzuordnen, die auf die Kondensation der hydrolysierten Alkoxysilane untereinander zurückzuführen ist. Die Si-OH-Gruppen stellen Bindungspartner für die Hydroxylgruppen auf der Substratoberfläche dar und sind bei 921 Wellenzahlen zu erkennen, sie deuten somit auf einen nicht quantitativen Verlauf der Kondensationsreaktion hin. Das 3-Glycidoxypentyltrimethoxysilan wurde aufgrund seiner Epoxy-Funktionalität als Kopplungsmolekül ausgewählt. Die Schwingung des Epoxids ist bei 860 cm^{-1} im Spektrum enthalten. Ein IR-spektroskopischer Nachweis für die Existenz einer Zr-O-Si-Bindung konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht erbracht werden. Ivanova et al. [111] ordneten eine Schwingungsbande bei ca. 930 Wellenzahlen dieser Bindung zu. Allerdings ist zu beachten, dass in diesem Bereich die Si-OH-Schwingungsbande detektiert werden kann. Ob die Zr-O-Si-Schwingungsbande durch die dominierende Si-OH-Bande überlagert wird, konnte im Rahmen der hier dargestellten Ergebnisse nicht abschließend geklärt werden. Allerdings lassen Delaminationsstudien an solchen Systemen darauf hindeuten, dass es zu einer kovalenten Anbindung der Haftvermittler an die ZrO_2 -Schicht kommt (s. Kapitel 6.9).

Tabelle 6.3: Zuordnung der Bandenlagen der applizierten Konversionsschichten.

Wellenzahl / cm^{-1}	Bandenzuordnung	Referenz
650	(Zr-O)	[112]
540	(Zr-O-Zr)	[111]
3600-3200	$\nu_{s,as}(OH)$	[113]
1649	$\delta(O-H)$	[38]
2935	$\nu_{as}(CH_2)$	[114]
2858	$\nu_s(CH_3)$	[114]
1195	$\delta(CH_2)_{wag}$	[114]
1109	$\delta_{as}(Si-O-Si)$	[1]
923	$\nu_s(Si-OH)$	[115]
862	$\delta_s(C-O)$ Epoxid	[114][1]

Die oberflächenchemische Zusammensetzung der sequentiell aufgetragenen Vorbehandlung (VBH-S) wurde zusätzlich mittels XPS charakterisiert, die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die dazugehörigen Detailspektren sind in Abbildung 6.5 dargestellt und bestätigen die Interpretation der Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchungen (zur Übersicht der verwendeten Bindungsenergien s. Tabelle 6.4). Das Si2p-Spektrum zeigt einen Peak bei 102,5 eV, der auf eine Oxidationsstufe des Siliziums von +3 hinweist. Dies ist auf die chemische Umgebung des Siliziums von drei Sauerstoffatomen und einem Alkylrest zurück zu führen [1].

Tabelle 6.4: Zuordnung der verwendeten Bindungsenergien.

Signal	BE / eV	Zuordnung	Referenz
Zn2p3	1022	Zn oxidisch	[63]
Zr3d _{3/2}	185,3-184,8	Zr^{4+}	[85][90][91]
Zr3d _{5/2}	182,4-183,7		
Si2p	102-103	Si^{3+} / Si^{4+}	[116][63]
O1s	530-531	ZrO_2	[63]
F1s	683-684,5	F ionisch	[63]
C1s	284	-C-H-	[117][118]
	285,4	-C-O-	

6.6 Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversionsschichten

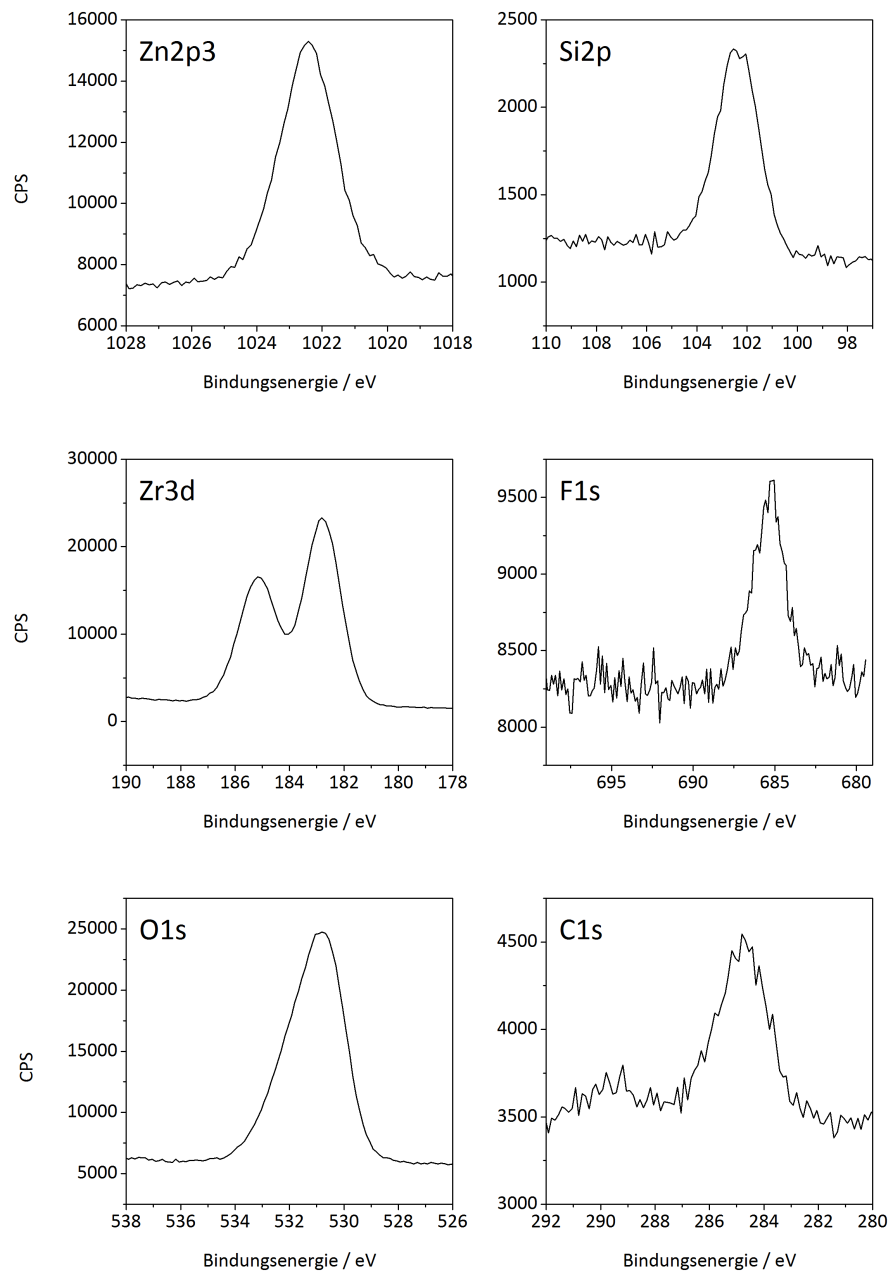


Abbildung 6.5: XP-Elementspektren der Variante VBH-S.

Tabelle 6.5: Oberflächenchemische Zusammensetzung (At.%) der abgeschiedenen Konversionsschicht (VBH-S) (quantifiziert mittels XPS).

Element	At.%
Zn2p3	5
Si2p	5
Zr3d	16
F1s	2
O1s	55
C1s	17

Auf der Oberfläche konnten ca. 16 At.% Zr gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass die Haftvermittler nicht die komplette ZrO_2 -Konversionsschicht bedecken oder sehr dünn sind (die Tiefeninformation der XPS liegt bei ca. 5 nm). Die gefundene Menge von ca. 5 At.% Si auf der Substratoberfläche korreliert mit oberflächenanalytischen Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen [33]. Der Zr3d-Peak ist identisch mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen aus Kapitel 5 und zeigt, dass Zr oxidisch als ZrO_2 vorliegt (Oxidationsstufe +4). Die Kohlenstoffsignale konnten den aliphatischen Kohlenstoffen des Alkoxysilans (284,8 eV) und der C-O-Bindung aus der Epoxygruppe und der Methoxygruppe (285,8 eV) zugeordnet werden. Dies stützt weiter die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen, die zeigen, dass das γ -GPS nicht vollständig hydrolysiert vorliegt. Das Sauerstoffspektrum zeigt einen breiten Peak bei 531 eV, der größtenteils auf oxidisch gebundenen Sauerstoff in ZrO_2 zurück zu führen ist. Die geringen Mengen an Fluor stammen aus der H_2ZrF_6 -Lösung und liegen laut XPS-Ergebnissen größtenteils ionisch vor. Dies deckt sich mit den XPS-Untersuchungen aus Kapitel 5.4.

Um den Schichtaufbau charakterisieren zu können, wurde ein XPS-Tiefenprofil der applizierten Konversionsschicht aufgenommen (siehe Abbildung 6.6). Die Tiefenprofile bestätigen die Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5, demzufolge die Schichtdicken der Zr-basierenden Konversionsschichten im Nanometerbereich liegen. Der definierte Schichtaufbau der sequentiell applizierten Schicht ist eindeutig an den Verläufen des Zr3d- sowie des Si2p-Signals zu erkennen. Während das Si2p-Signal auf ca. 3-5 nm abfällt,

6.6 Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversionsschichten

erreicht das Zr3d-Signal zwischen 4-5 nm sein Maximum und fällt dann sukzessive ab, während das Zn2p3-Signal vom metallischen Zink-Überzug zu steigen beginnt.

Ergänzende, an speziell präparierten Proben (siehe Kapitel 6.5) durchgeführte, ToF-SIMS Untersuchungen untermauern die diskutierte Schichtcharakteristik. In Abbildung 6.7 ist die lokale Verteilung der verschiedenen Sekundärionen in Form eines Mappings dargestellt. Aufgrund der messbedingten Präparationsroutine musste ein zusätzlicher Lack appliziert werden, der die zu untersuchende Oberfläche vor Beschädigungen während der Schrägsschliff-Anfertigung schützt. Es wurde der gleiche Klarlack verwendet, der auch bei den Delaminationsuntersuchungen eingesetzt wurde. Sowohl die ZrO_2 -Konversionsschicht (grün) als auch die bifunktionellen Organosilane (rot) sind scharf voneinander abgegrenzt und klar zu erkennen. Im Overlay ist zu erkennen, dass es zu einer Anreicherung des Silans im applizierten Lack kommt. Es ist davon auszugehen, dass es zu einer Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes zwischen Haftvermittlern und dem Lack kommt. Dies wird an späterer Stelle von weiterem Interesse sein (siehe Kapitel 6.9). Es ist allerdings zu beachten, dass von den dargestellten ToF-SIMS-Mappings keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Schichtdicke gezogen werden können, da es präparationsbedingt zu einer Vergrößerung der Grenzflächen kommt.

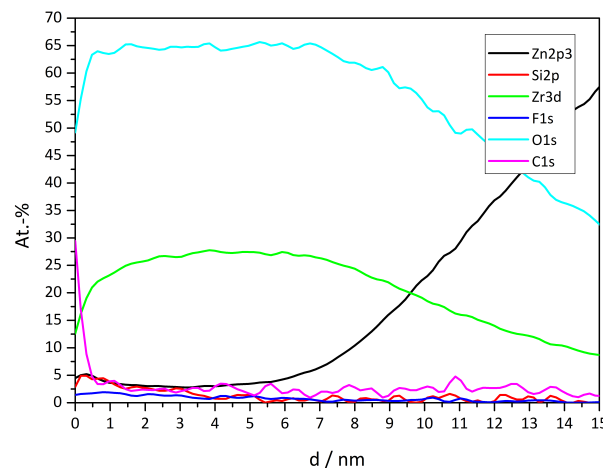


Abbildung 6.6: Sputterprofil der sequentiell (VBH-S) applizierten Zr-Si-Konversionsschicht auf einem feuerverzinkten Substrat (Referenzsputterrate: $R(\text{SiO}_2) = 8 \text{ nm/min}$).

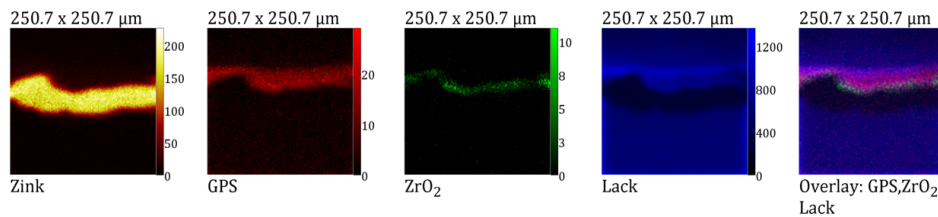


Abbildung 6.7: ToF-SIMS-Mapping eines Schrägschliffs der sequentiell applizierten Zr-Si-Konversionsschicht (VBH-S) auf einem feuerverzinktem Substrat; dargestellt von links nach rechts: Zink (ZnH^+), GPS ($SiCH_3O^+$), ZrO_2 (ZrO^+), Lack ($C_2H_5O^+$) und das Overlay aller vier Signale.

Aus verfahrenstechnischen Gründen wurde ergänzend zu dem sequentiell applizierten Mehrschichtsystem auch ein Vorbehandlungssystem untersucht, bei dem beide Komponenten in einem Konversionsbad vorliegen, d.h. sowohl die Zr-Konversionsschicht als auch der Haftvermittler werden in einem Prozessschritt aufgebracht. Neben einer verkürzten Prozesskette (Wegfall von Spülzonen) und dem damit einhergehenden Zeitgewinn, spielt die Einsparung von großen Mengen an Prozessmedien (Reinstwasser, Brauchwasser) eine entscheidende Rolle für die Entwicklung eines Ein-Komponenten-Systems für die Vorbehandlung. Die IR-spektroskopische Untersuchung einer unter solchen Bedingungen applizierten Zr-Si-Konversionsschicht ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Im Vergleich zur sequentiell präparierten Variante fällt auf, dass der Anteil des abgeschiedenen ZrO_2 signifikant niedriger ist. Sowohl die Intensität der Zr-O-Zr- als auch der OH-Schwingungsbande ist deutlich geringer ausgeprägt. Die charakteristischen Si-Schwingungsbanden sind im Spektrum erwartungsgemäß zu erkennen. Im Vergleich zur sequentiell applizierten Konversionsschicht ist der Anteil der kondensierten Koppelungsmoleküle größer, wie an der Si-O-Si-Bande zu erkennen ist. Die Hydrolyse der Methoxygruppen erfolgte auch hier nicht quantitativ, wie man an der symmetrischen Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe sieht.

6.6 Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversionsschichten

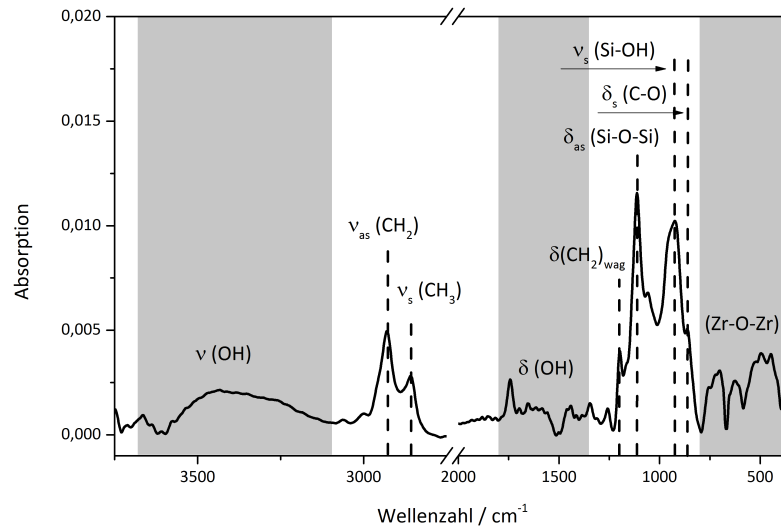


Abbildung 6.8: FT-IRRA-Spektrum der Variante VBH-E. Als Background wurde ein alkalisch gereinigtes feuerverzinktes Substrat verwendet.

Die XPS-Messungen untermauern die Ergebnisse der FT-IRRA-Spektren. Die gewonnenen Elementspektren sind in Abbildung 6.9 dargestellt. In Tabelle 6.6 ist die oberflächenchemische Zusammensetzung der applizierten Konversionsschicht zusammengefasst. Die niedrige Intensität des Zr3d-Peaks bestätigt die geringe Menge an ZrO_2 auf dem Substrat (ca. 5 At.%). Fluor aus der Konversionslösung kann ebenfalls nicht detektiert werden. Die Menge des detektierten Siliziums (ca. 9 At.%) ist im Vergleich zur Variante VBH-S ungefähr doppelt so hoch. Analog zur sequentiell applizierten Variante stützt der Siliziumpeak bei 102,5 eV die Hypothese, dass das Silizium als kondensiertes Silanol vorliegt. Die Anwesenheit zweier Kohlenstoffspezies zeigt das C1s-Spektrum. Der Peak bei 284,8 eV kann der Propylkette des Organosilans zugeordnet werden, während der Peak bei 285,8 eV von der C-O-Bindung aus der nicht hydrolysierten Methoxygruppe stammt.

Der Schichtaufbau der applizierten Zr-Si-Konversionsschicht wurde mittels eines XPS-Tiefenprofils charakterisiert. Das Tiefenprofil zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu den sequentiell aufgetragenen Zr-Si-Konversionsschichten. Sowohl das Zr3d-, als auch das Si2p-Signal zeigen einen parallelen Verlauf über die gesamte Konversionsschicht, d.h. es liegt kein definierter Mehrschichtaufbau vor, sondern eine Mischbelegung des verzinkten Substrats. Darüber hinaus konnten die niedrigen ZrO_2 -Mengen in der Konversionsschicht

bestätigt werden.

Aufgrund der problematischen Interpretierbarkeit solcher Tiefenprofile an sehr dünnen Schichten, wurden analog zu den Untersuchungen an der sequentiell applizierten Variante auch ToF-SIMS-Mappings an diesen Schichten durchgeführt. In Abbildung 6.11 sind die verschiedenen Sekundärionen-Mappings dargestellt. Sowohl die lokale Verteilung der ZrO_2 -Konversionsschicht (grün), als auch die der Haftvermittler (rot) konnten detektiert werden. Es zeigt sich im Overlay der Mappings, dass es zu keiner eindeutigen Schichttrennung kommt, sondern zu einer Verschmierung der Grenzflächen. Die Interpretation der Tiefenprofile konnte also durch die ToF-SIMS-Mappings bestätigt werden.

Die niedrige Konzentration des ZrO_2 in der Zr-Si-Konversionsschicht weist darauf hin, dass bevorzugt die hydrolysierten Haftvermittler mit den Hydroxylgruppen des Zink-Oxyhydroxids reagieren und somit an diesen Stellen den benötigten Substratkorrosionsprozess (siehe Kapitel 5.4) für die ZrO_2 -Abscheidung inhibieren. Die Abscheidung der Konversionsschicht dominiert hingegen an unbedeckten, reaktiven Domänen auf der Zink-Oxyhydroxid Oberfläche. Diese Überlegungen decken sich mit ähnlichen Untersuchungen an γ -APS (3-(Trimethoxysilyl)-Propylamin) modifizierten Reineisensubstraten. Dort konnte mittels Stromdichte-Potentialkurven eine signifikante Inhibierung der Metallauflösung gezeigt werden [54]. Die Tiefenprofile unterstützen diesen Erklärungsansatz (siehe Abbildung 6.10), da auch dort an den Zr3d- und Si2p-Signalen zu erkennen ist, dass dort signifikant weniger ZrO_2 und deutlich mehr des Organosilans abgeschieden wurde. Darüber hinaus ist auch kein scharfer Übergang zwischen den verschiedenen Schichten erkennbar wie im Falle der Variante VBH-S.

Tabelle 6.6: Oberflächenchemische Zusammensetzung (At.%) der abgeschiedenen Konversionsschicht (VBH-E) (quantifiziert mittels XPS).

Element	At. %
Zn2p3	11
Si2p	9
Zr3d	5
O1s	50
C1s	22

6.6 Oberflächenchemische Charakterisierung der applizierten Konversionsschichten

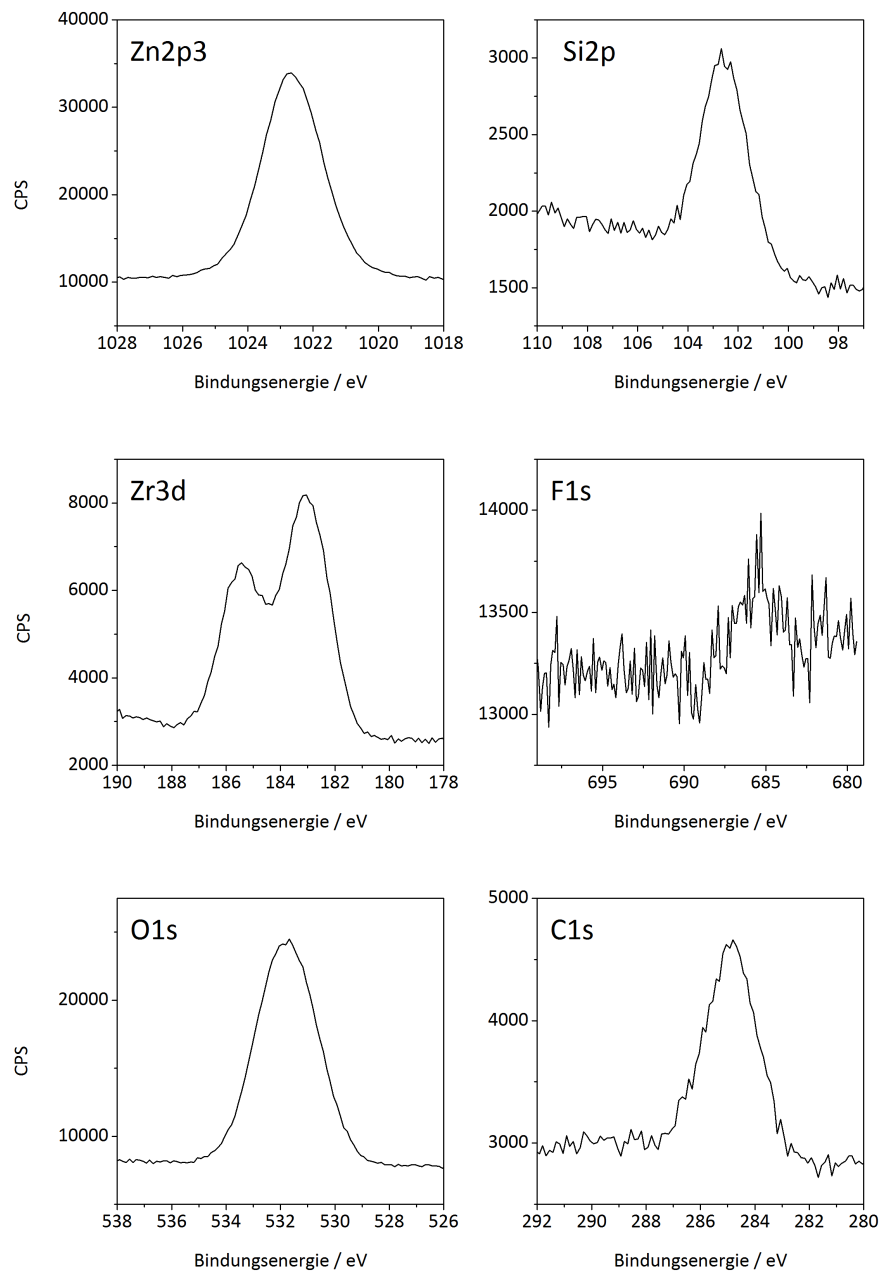


Abbildung 6.9: XP-Elementspektren der Variante VBH-E.

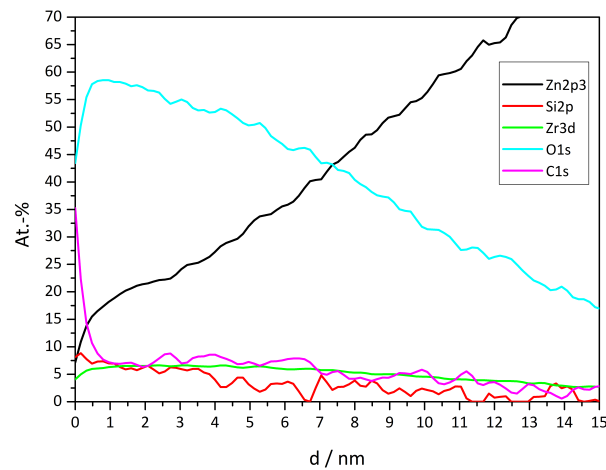


Abbildung 6.10: Sputterprofil der in einem Schritt applizierten Zr-Si-Konversionsschicht auf einem feuerverzinktem Substrat (Referenzsputterrate: $R(\text{SiO}_2) = 8 \text{ nm/min}$).

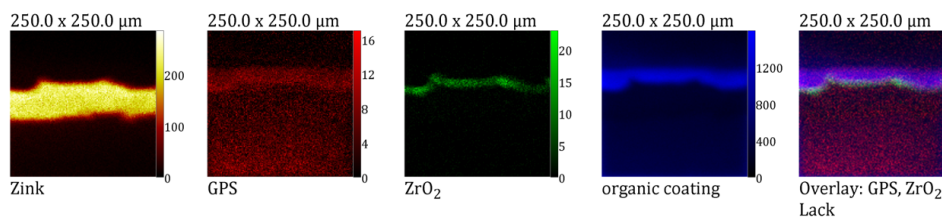


Abbildung 6.11: ToF-SIMS-Mappings eines Schrägschliffs der in einem Schritt applizierten Zr-Si-Konversionsschicht (VBH-E) auf einem feuerverzinktem Substrat; dargestellt von links nach rechts: Zink (ZnH^+), GPS (SiCH_3O^+), ZrO_2 (ZrO^+), Lack ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$) und das Overlay aller vier Signale.

6.7 Oberflächenmorphologie der applizierten Konversionsschichten

Um die Oberflächenmorphologie der applizierten Hybridschichten charakterisieren zu können, wurden REM-Aufnahmen der beschichteten Substrate angefertigt (Abbildung 6.12). Die Untersuchungen wurden bei sehr niedriger Beschleunigungsspannung von 0,5 kV durchgeführt. Die sequentiell aufgebraachte Variante zeigt auf der gesamten Oberfläche als helle Bereiche die Struktur der abgeschiedenen ZrO_2 -Schicht. Bei den dort zu erkennenden Partikeln handelt es sich um ZrO_2 -Partikel. Im Gegensatz zu anderen Studien[41][42] konnten bei den hier präparierten Konversionsschichten keine

Mikrorisse oder andere Defekte gefunden werden, was somit in Übereinstimmung mit den REM-Untersuchungen aus Kapitel 5.6 steht. Die netzwerkartigen dunklen Stellen sind auf die Silanschicht zurück zu führen. EDX-Studien haben gezeigt (Abbildung 6.13), dass die hellen Stellen mit nur einer sehr geringen Konzentration des γ -GPS belegt sind. Diese Defektbereiche entstanden vermutlich während des Temperprozesses durch das Abdampfen des Lösemittels. Bei höherer Auflösung ist zu erkennen, dass die Silanschicht die Zwischenräume der Konversionsschicht ausfüllt. Die in einem Prozessschritt applizierte Zr-Si-Konversionsschicht zeigt prinzipiell die selben Charakteristika, wie die sequentiell applizierte Konversionsschicht. Allerdings konnten keine größeren ZrO_2 -Partikel auf der Oberfläche gefunden werden.

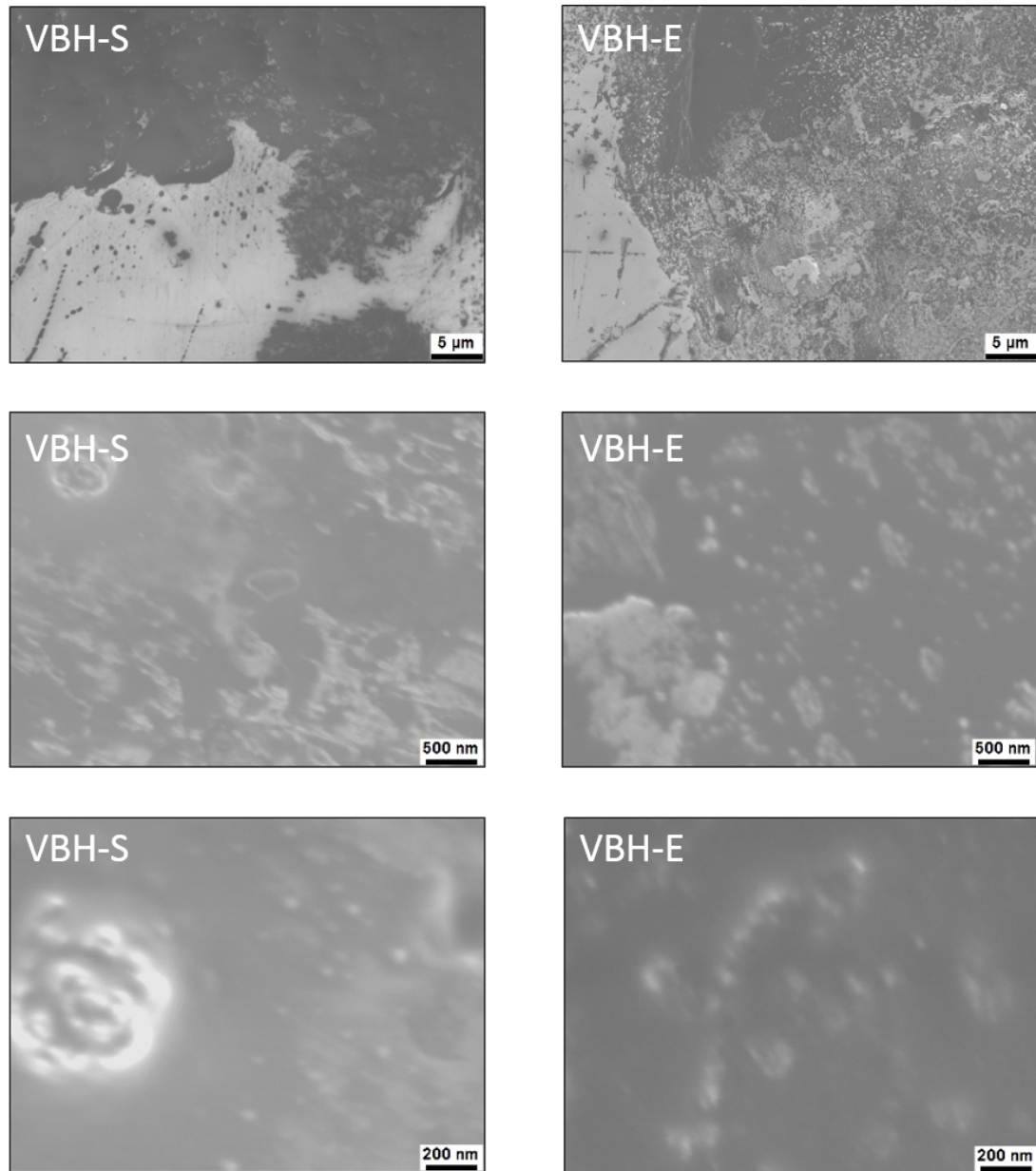


Abbildung 6.12: FE-REM-Aufnahmen der Varianten VBH-S und VBH-E. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,5 kV durchgeführt.

6.7 Oberflächenmorphologie der applizierten Konversionsschichten

Es ist davon auszugehen, dass es aufgrund der bevorzugten Reaktion der hydrolysierten Haftvermittler mit den Hydroxylgruppen des Zink-Oxyhydroxids und der damit verbundenen Inhibierung des benötigten Korrosionsprozesses, zu einer deutlich geringeren Abscheidung der Konversionsschicht kommt. In Folge dessen ist auch die Abscheidung größerer ZrO_2 -Konglomerate unterdrückt. Bei den helleren Stellen auf dem Substrat handelt es sich ebenfalls um sehr dünne, silanbeschichtete Bereiche, wie ergänzende EDX-Messungen (Abbildung 6.14) zeigen konnten.

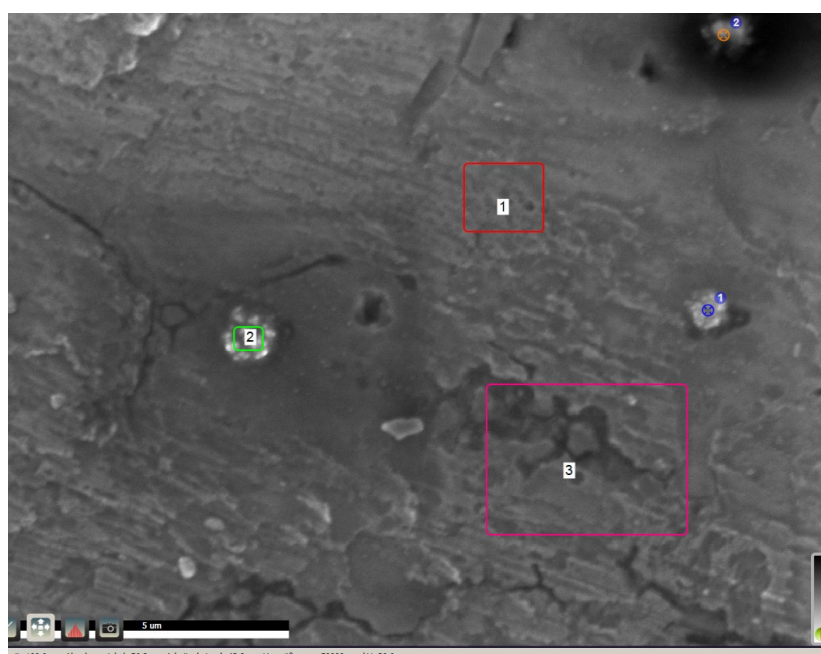


Abbildung 6.13: Bereiche der EDX-Analyse der Variante VBH-S.

Tabelle 6.7: Mittels EDX quantifizierter Gehalt (At.%) der in der Konversionsschicht (VBH-S) enthaltenen Elemente. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

	Zn L	Al K	O K	Zr L	Si K	F K
Area 1	77,67	0,94	14,65	2,89	1,39	2,46
Area 2	5,11	0,83	66,2	11,18	10,34	6,34
Area 3	64,83	3,22	25,64	3,26	3,05	
Spot 1	11,98	0,43	67,59	12,87	7,11	
Spot 2	14,18		58,19	11,82	12,79	3,01

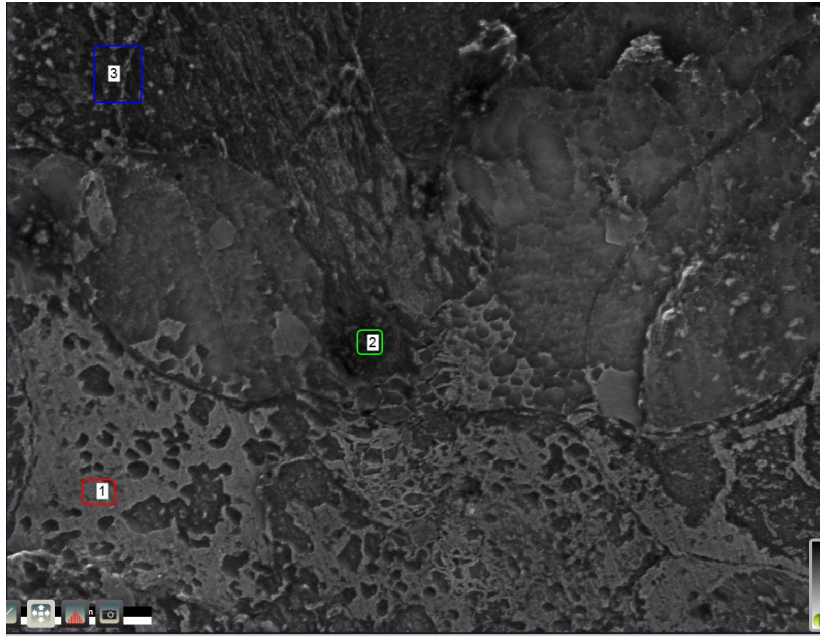


Abbildung 6.14: Bereiche der EDX-Analyse der Variante VBH-E.

Tabelle 6.8: Mittels EDX quantifizierter Gehalt (At.%) der in der Konversionsschicht (VBH-E) enthaltenen Elemente. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

	Zn L	Al K	O K	Zr L	Si K
Area 1	86,97	1,09	10,48	0,49	0,97
Area 2	70,07	3,69	22,05	1,1	3,09
Area 3	81,2	0,4	14,28	0,99	3,13

6.8 Verhalten der Konversionsschichten bei Temperaturbelastung

Da sich typischerweise nach der Vorbehandlung metallischer Substrate die Applikation einer organischen Beschichtung sowie deren thermische Vernetzung anschließt, soll im Folgenden der Einfluss der Temperaturbelastung auf die chemische Struktur der applizierten Zr-Si-Konversionsschichten dargestellt werden. Hierzu wurden die untersuchten Proben, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, beschichtet und anschließend einer definierten Temperatur für fünf Minuten ausgesetzt. Die Endtemperatur orientierte sich an Einbrennbedingungen automobiltypischer KTL-Systeme bei ca. 200 °C und

spiegelt somit reale Prozessbedingungen im technischen Einsatz wieder. Nach jeder Temperaturbelastung wurden die Proben IR-spektroskopisch charakterisiert und mit dem Ausgangszustand verglichen.

In Abbildung 6.15 ist der Vergleich zwischen einer nicht getemperten, sequentiell applizierten Zr-Si-Konversionsschicht und derselben Schicht nach mehrfacher Temperaturbelastung dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde der Bereich des Spektrums zwischen 1200 und 750 Wellenzahlen vergrößert dargestellt.

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen, dass die breite OH-Bande bei ca. 3400 cm^{-1} mit zunehmender Temperatur deutlich an Intensität verliert. Diese Bande ist auf adsorbiertes Wasser auf der Substratoberfläche, Kristallwasser in der ZrO_2 -Konversionsschicht (s. Kapitel 5, Rkt. 5.5) und auf eine hohe Dichte an Si-OH-Gruppen zurückzuführen. Die Temperaturbelastung führt neben einer Entfernung des adsorbierten Wassers und des Kristallwassers in der Konversionsschicht zu einer Vernetzung der Organosilane untereinander (sog. Cross-Linking, s. Kapitel 2.2.1). Die Abnahme der Si-OH-Schwingungsbande bei 920 Wellenzahlen, bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des Si-O-Si-Peaks (ca. 1110 cm^{-1}), bestätigt diese Beobachtung. Darüber hinaus ist eine Verschiebung der Si-O-Si-Bandenlage zu höheren Wellenzahlen als Funktion der Temperatur erkennbar. Die exakten Werte sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Die Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Wellenzahlen wird durch die hochoxidierte Struktur des vernetzten Haftvermittlers verursacht. Ähnliche Beobachtungen konnten von Grundmeier et al. [119] an Plasmapolymere gemacht werden. Im Bereich der symmetrischen Epoxidring-Deformationsschwingung bei ca. 850 cm^{-1} zeigt sich eine Abnahme der Peakintensität, die durch die Öffnung des Epoxidrings bei erhöhter Temperatur zu erklären ist [1]. Die Intensität der Absorptionsbanden der Zr-O-Spezies zwischen 500 bis 700 Wellenzahlen ist erwartungsgemäß nicht gesunken. Aufgrund des metalloxidischen Charakters dieser Verbindungen, führt eine Temperaturbelastung von bis zu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu keiner chemischen Veränderung der ZrO_2 -Konversionsschicht.

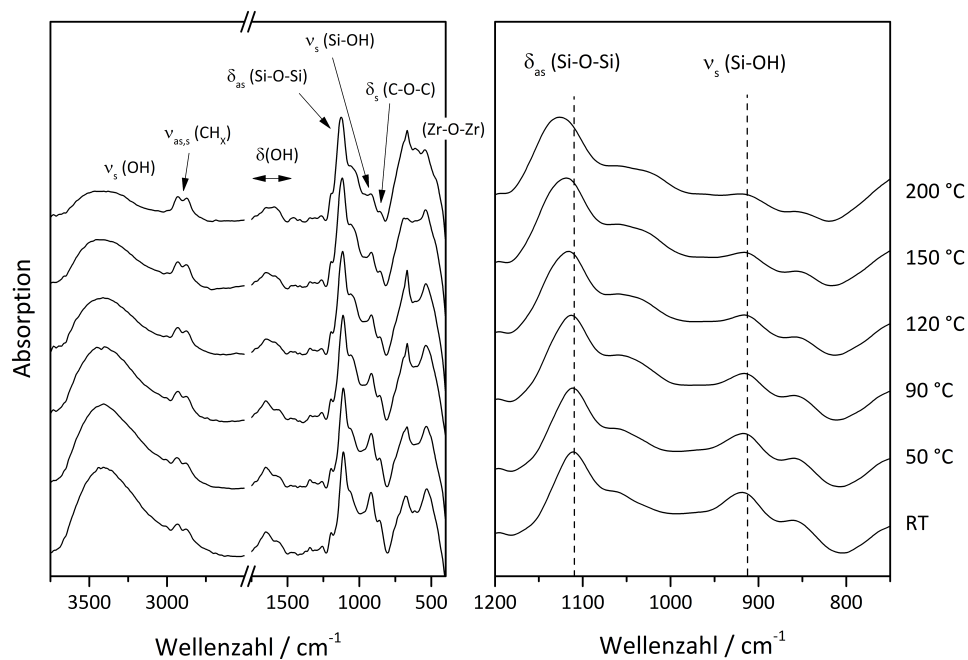


Abbildung 6.15: Vergleich der IR-Spektren der Variante VBH-S nach unterschiedlich langen Temperaturbelastungen. Der Bereich zwischen 1200 bis 750 cm^{-1} ist vergrößert dargestellt.

Die analogen Versuche wurden auch an der Variante VBH-E durchgeführt. Die gewonnenen IR-Spektren sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Auch hier wurde zur besseren Übersicht der Bereich des Spektrums zwischen 1200 und 750 cm^{-1} vergrößert dargestellt.

Da, wie in Kapitel 6.6 bereits diskutiert wurde, der Zr-Gehalt der Variante VBH-E im Vergleich zur sequentiell abgeschiedenen Zr-Si-Konversionsschicht deutlich niedriger ist, ist die Intensitätsabnahme der OH-Schwingungsbande bei 3400 Wellenzahlen ebenfalls deutlich geringer. Die Temperaturbelastung führt auch hier zu einer Nachvernetzung des Haftvermittlers, d.h. die Absorptionsbande der Si-OH-Gruppen (ca. 920 cm^{-1}) nimmt ab. Auch hier führt die Erhöhung der Trocknungstemperatur zu einer signifikanten Verschiebung des Peakmaximums bei 1110 Wellenzahlen in Folge der weiteren Oxidation des Haftvermittlers. Die genauen Werte der temperaturabhängigen Peakmaxima sind in Tabelle 6.9 dargestellt. Die Ringöffnungsreaktion des Epoxidrings erfolgt auch bei dieser Variante, wie die Intensitätsabnahme der C-O-C-Schwingungsbande bei 850 Wellenzahlen unterstreicht. Die Intensität der Schwingungsbanden der Zr-Spezies der ZrO_2 -Konversionsschicht (500 - 700 cm^{-1}) verändert sich erwartungsgemäß nicht.

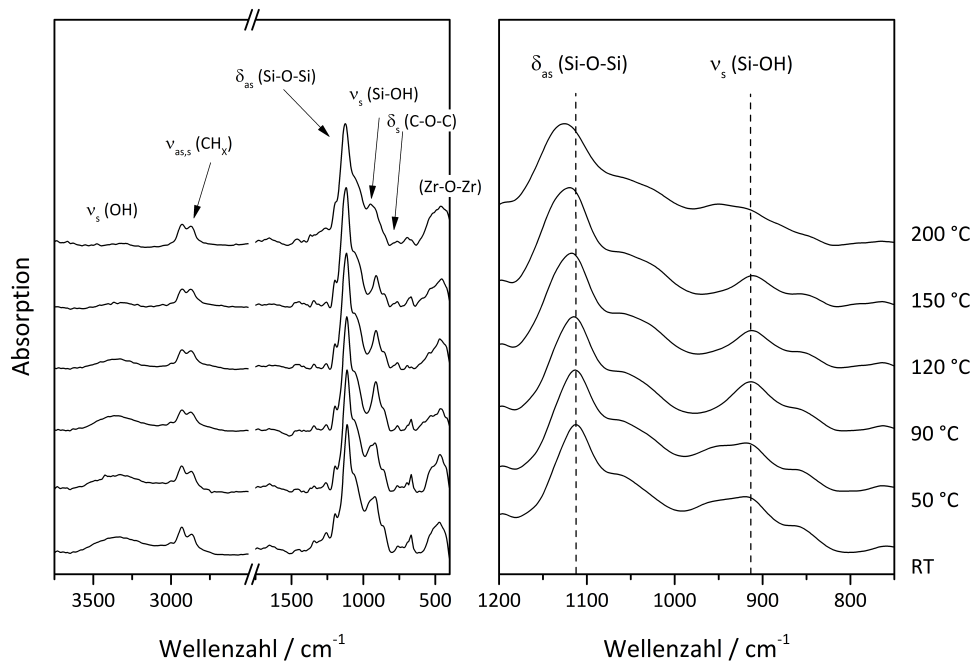


Abbildung 6.16: Vergleich der IR-Spektren der Variante VBH-E nach unterschiedlich langen Temperaturbelastungen. Der Bereich zwischen 1200 bis 750 cm^{-1} ist vergrößert dargestellt.

Tabelle 6.9: Lage des (Si-O-Si)-Peakmaximums als Funktion der Temperatur der Varianten VBH-S und VBH-E.

Temperatur	VBH-S / cm^{-1}	VBH-E / cm^{-1}
RT	1110	1110
50	1111	1112
90	1113	1114
120	1116	1116
150	1118	1120
200	1126	1126

6.9 In situ HR-SKP Delaminationsstudien an Mehrschichtsystemen

Die Leistungsfähigkeit einer Konversionsschicht wird nach Ihrer Performance beurteilt, also wie gut sie die Grenzfläche zwischen einem metallischen Substrat und einer organischen Beschichtung (Lack, Klebstoff, etc.) unter korrosiven Bedingungen stabilisiert. Die ent-

scheidenden Mechanismen der Enthftung sind im Falle von Zink-Legierungsüberzügen kathodischer Natur, d.h. dass die lokale Sauerstoffreduktion zum Bindungsbruch und somit zur Enthftung der organischen Beschichtung führt (siehe Kapitel 2.6).

Um die stabilisierende Wirkung der verschiedenen Vorbehandlungen auf die Metalloxid/Polymer-Grenzfläche zu untersuchen, wurden *in situ* HR-SKP-Messungen an speziell präparierten Proben (siehe Kapitel 6.4) durchgeführt. Alle durchgeführten Messungen erfolgten bei einer relativen Feuchte von $>90\%$ r.H. in der Kelvinsondenkammer. Um die Geschwindigkeit der kathodischen Delamination einheitlich beurteilen zu können, wurde das Fortschreiten der Unterwanderungsfront als Funktion der Zeit aufgetragen. Durch eine lineare Anpassung der zeitabhängigen Frontposition kann die Enthftungsgeschwindigkeit der organischen Beschichtung in $\mu\text{m}/\text{h}$ ermittelt werden.

Um die Performance der unterschiedlichen Konversionsschichten im Vergleich beurteilen zu können, wurde neben einem unbeschichteten, alkalisch gereinigten Zinksubstrat eine automobiltypische phosphatierte Probe als Benchmark untersucht. In Abbildung 6.17a ist die HR-SKP-Messung der Unterwanderung einer alkalisch gereinigten Probe dargestellt. Die gemessenen SKP Potentialprofile zeigen deutlich die elektrolytische Kopplung des Defektbereiches mit dem intakten Bereich. Während das Potential im Defekt durch die Zinkauflösung bestimmt ist (ca. -700 mV), determiniert die Oberflächenchemie (Zink-Oxyhydroxid und Lack) das Potential im Intaktbereich. Im Vergleich zum unbeschichteten Zink-Oxyhydroxid (ca. 0 V , siehe Kapitel 5.8) ist das Potential durch den applizierten Klarlack um ca. 250 mV kathodisch verschoben worden. Diese Verschiebung kann durch den Barriereeffekt der organischen Beschichtung erklärt werden. Die Potentialdifferenz zwischen dem Defekt- und Intaktbereich liegt bei ca. 400 mV . Verschiedene Arbeitsgruppen konnten zeigen, dass diese Potentialdifferenz die Delaminationsgeschwindigkeit entscheidend bestimmt [38][70]. Die Auswertung der Delaminationsgeschwindigkeit ist in Abbildung 6.17b dargestellt. Im Falle einer unbehandelten Zink-Oxyhydroxid-Oberfläche liegt die durchschnittliche Delaminationsgeschwindigkeit bei $371 \pm 55\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$.

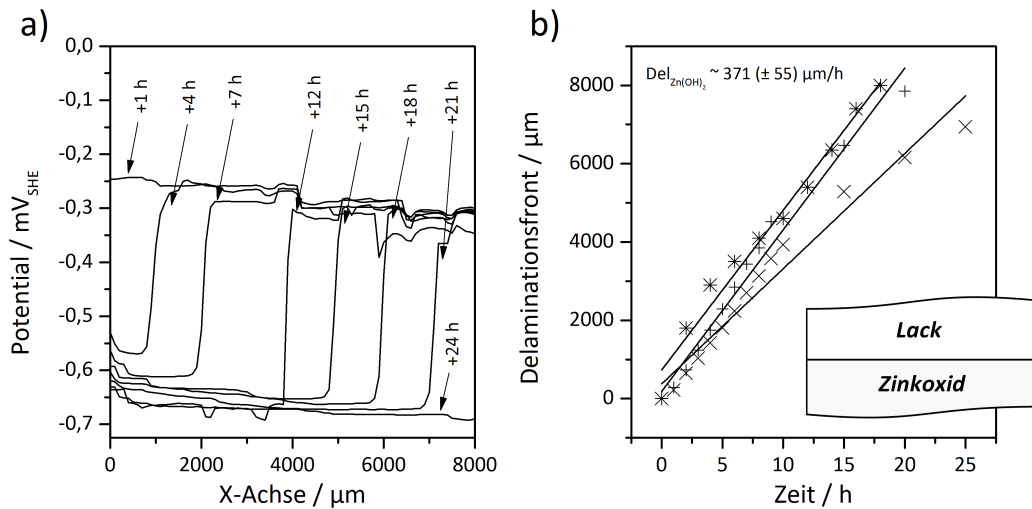


Abbildung 6.17: a) HR-SKP Linienscans eines unbeschichteten, alkalisch gereinigten HDG-Substrats. b) Delaminationsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.

Der Einfluss der ZrO_2 -Konversionsschicht auf die sich ausbildende Potentialdifferenz zwischen dem Defekt- und Intaktbereich sowie auf die Unterwanderungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Da sich direkt nach dem Start der Messung noch keine Unterwanderungsfront ausgebildet hat, lässt sich das gemessene Potential von -650 mV auf die ZrO_2 -Konversionsschicht und auf den applizierten Klarlack zurückführen. Wie bereits in Kapitel 5.8 diskutiert wurde, führt die elektrisch isolierende Konversionsschicht zu einer Inhibierung der Sauerstoffreduktion und somit zu einer kathodischen Verschiebung des gemessenen Potentials (ca. 300 mV). Die Kombination der Konversionsschicht mit dem Klarlack führt zu einer stärkeren kathodischen Verschiebung des Potentials. Die mit der SKP gemessene Potentialdifferenz zwischen Defekt- und Intaktbereich liegt zwischen 150 und 200 mV und ist signifikant kleiner als ohne ZrO_2 -Schicht. Die durchschnittlich gemessene Unterwanderungsgeschwindigkeit von $76 \pm 9 \mu\text{m/h}$ ist ebenfalls deutlich geringer, als im Falle der unmodifizierten Grenzfläche und bestätigt damit die Hypothese, dass durch die isolierenden Eigenschaften der ZrO_2 -Schicht ein Elektronentransfer aus dem Zinksubstrat und damit auch die Sauerstoffreduktion in dem delaminierten Bereich erfolgreich verhindert werden konnte.

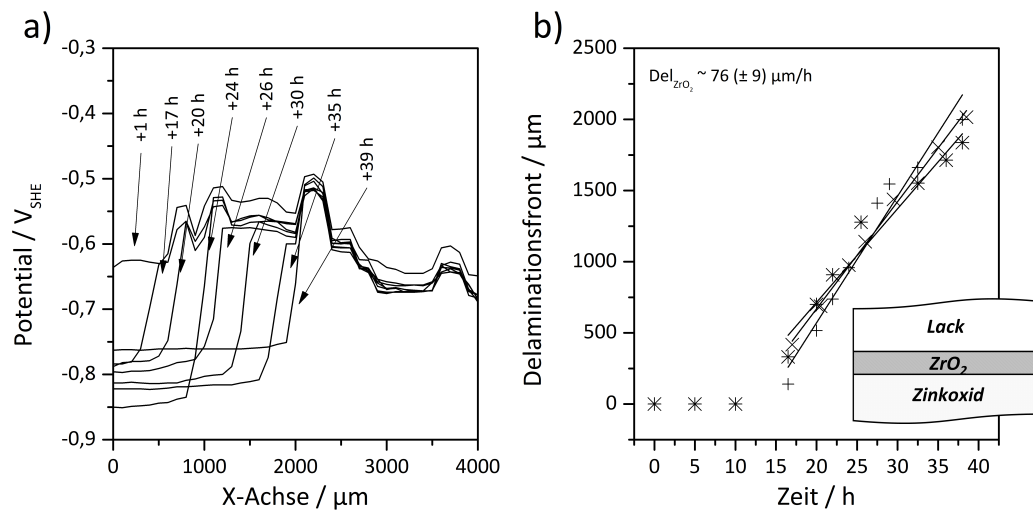


Abbildung 6.18: a) HR-SKP Linienscans eines ZrO_2 -beschichteten HDG-Substrats. b) Delaminationsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.

Für die weitere Entwicklung und Optimierung der Konversionsschichten war es von essentieller Bedeutung, die kritische Grenzfläche der Enthaftung zu identifizieren. Direkt im Anschluss der SKP-Messung wurde daher der enthaftete Lack von der Probe abgezogen und sowohl die Unterseite und Oberseite des Lacks, als auch die Metalloberfläche des Substrats wurden photoelektronenspektroskopisch charakterisiert. In Abbildung 6.19a sind die Übersichtsspektren der verschiedenen Oberflächen dargestellt. Der Vergleich der $\text{Zr}3\text{d}$ -Detailspektren in Abbildung 6.19b zeigt deutlich, dass die ZrO_2 -Konversionsschicht unbeschädigt auf dem metallischen Substrat verblieben ist und somit die Enthaftung des Lacks von der Konversionsschicht erfolgte. Der Haftungsverbund Metalloxid/Konversionsschicht blieb intakt. Es ist davon auszugehen, dass die Anbindung des Lacks nur über sekundäre Wechselwirkungen der Hydroxylgruppen der ZrO_2 -Schicht erfolgen kann. Dringt nach der Aktivierung des Defektbereiches der Elektrolyt zwischen die Grenzfläche ZrO_2 -Schicht/Lack ein, geht der Haftungsverbund unter der Bildung einer dünnen Elektrolytschicht verloren. Ähnliche Beobachtungen konnten von Wapner et al. an SiO_x -modifizierten Eisen/Klebstoffgrenzflächen gemacht werden [54].

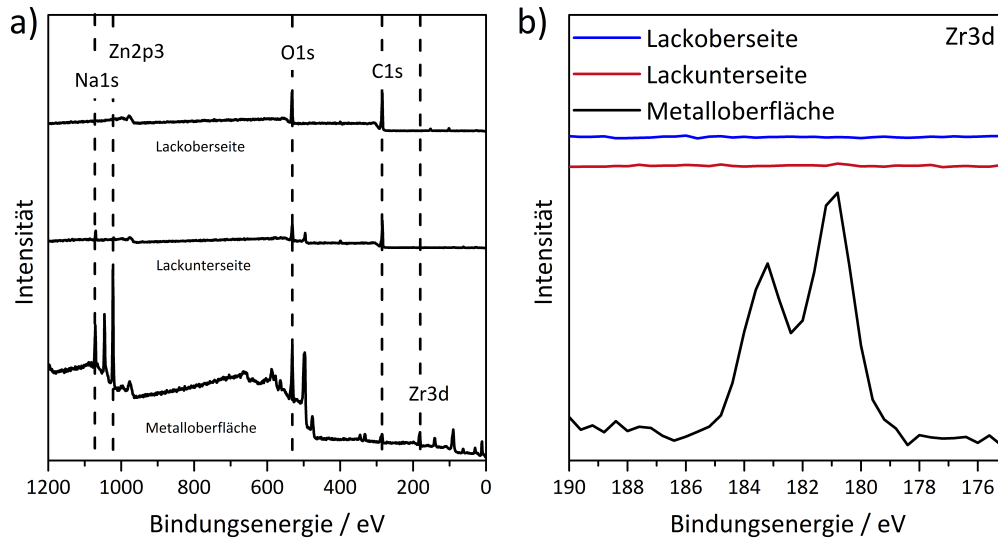


Abbildung 6.19: a) XPS-Analyse verschiedener Grenzflächen. b) Vergleich der Zr3d-Detailspektren.

Durch die Applikation von geeigneten Haftvermittlern sollte die Enthaftung des Lacks von der Konversionsschicht unterbunden werden. Dass nach der sequentiellen Applikation der Zr-Si-Konversionsschicht entsprechende Bindungspartner vorliegen, konnte oberflächenanalytisch gezeigt werden (siehe Kapitel 6.6). Die mittels SKP gemessene Unterwanderungsgeschwindigkeit konnte im Vergleich zur reinen ZrO_2 -Konversionsschicht signifikant reduziert werden und liegt bei $16 \pm 10 \mu\text{m/h}$ (siehe Abbildung 6.20). Eine Unterwanderungsfront konnte erst zwischen 50 bis 80 h detektiert werden. Die gemessene Potentialdifferenz zwischen dem Defekt- und Intaktbereich beträgt ca. 300 mV und ist wie erwartet niedriger als im Falle einer unbehandelten, lackierten Probe. Der definierte Mehrschichtaufbau der Variante VBH-S konnte die Grenzfläche optimal stabilisieren, d.h. der Elektronentransfer vom metallischen Substrat in den Elektrolyten wurde durch die isolierende ZrO_2 -Schicht verhindert und der Lack kann durch die geeigneten funktionellen Gruppen des Haftvermittlers feuchtestabil an die Zr-Si-Konversionsschicht anbinden.

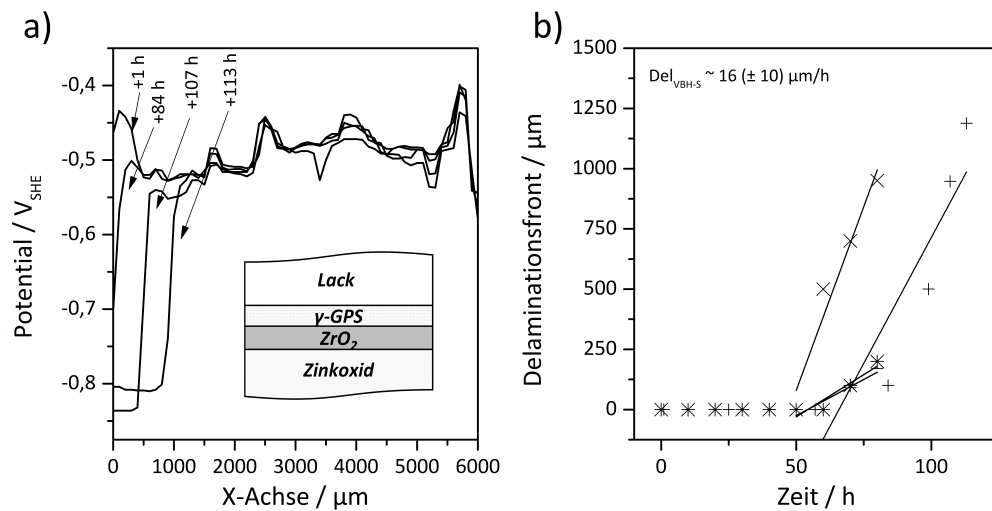


Abbildung 6.20: a) HR-SKP Linienscans der Variante VBH-S. b) Delaminationsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.

Oberflächenanalytische Untersuchungen zeigten, dass die Variante VBH-E keinen definierten Schichtaufbau zeigt (siehe Kapitel 6.6). Durch die Konkurrenzreaktion zwischen der Abscheidung der ZrO_2 -Konversionsschicht und der Adsorption der Organosilane auf dem metallischen Substrat, kommt es zur Ausbildung von Silan- und ZrO_2 -reichen Domänen, die die Konversionsschicht/Lack-Grenzfläche nicht ähnlich optimal stabilisieren, wie im Falle der Variante VBH-S. Die gemessene Delaminationskinetik von durchschnittlich $44 \pm 13 \mu m/h$ bestätigt diese Hypothese (siehe Abbildung 6.21). Die Potentialdifferenz zwischen dem Intakt- und Defektbereich liegt prinzipiell in der selben Größe der Variante VBH-S (ca. 300 mV). Die Unterschiede in der Performance lassen sich auf die Mischbelegung der Substratoberfläche zurückführen. Während silanreiche Domänen zwar den Lack feuchtestabil an die Substratoberfläche anbinden können, versagt an diesen Stellen der Schutz vor einer korrosiven Degradation der Grenzfläche. Im Fall von ZrO_2 -reichen Domänen verhält es sich genau umgekehrt, d.h. die Grenzfläche ist vor einer korrosiven Schädigung geschützt, kann aber den Lack nicht feuchtestabil anbinden.

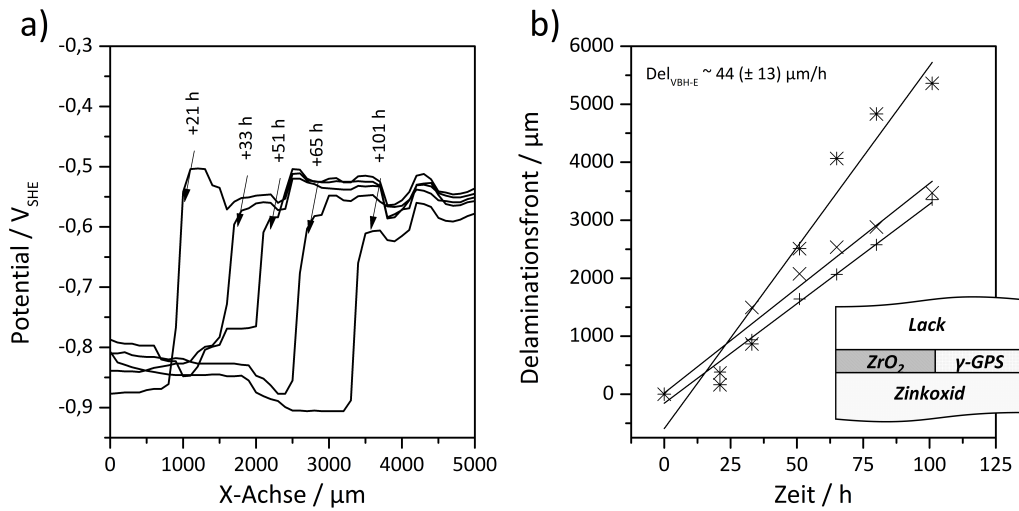


Abbildung 6.21: a) HR-SKP Linienscans der Variante VBH-E. b) Delaminationsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.

Um die Leistungsfähigkeit der untersuchten Zr-Si-Konversionsschichten hinsichtlich ihres Korrosionsschutzes im Vergleich zu etablierten Vorbehandlungssystemen einordnen zu können, wurden analoge SKP-Messungen an phosphatierten Proben durchgeführt. Die ermittelte Delaminationsgeschwindigkeit von $27 \pm 15 \mu m/h$ liegt in der gleichen Größenordnung der Zr-Si-Konversionsschichten. Die untersuchten Vorbehandlungssysteme (VBH-S, VBH-E) eignen sich also als leistungsfähige Korrosionsschutzsysteme für den technischen Einsatz. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 6.22 die Delaminationskinetiken verschiedener Vorbehandlungen dargestellt.

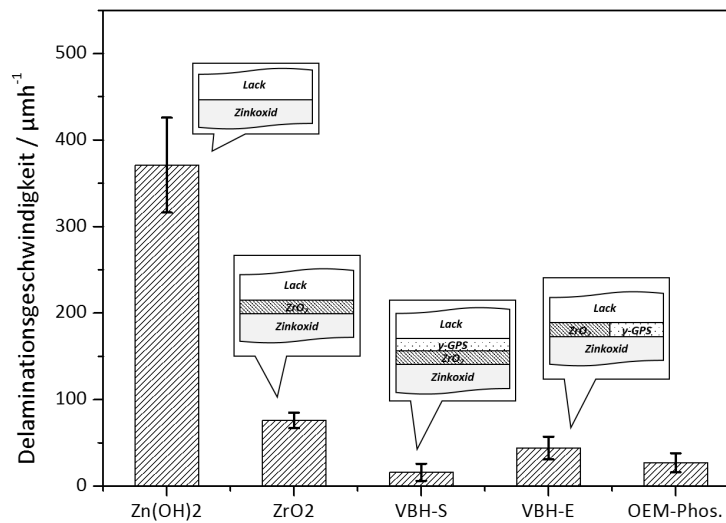


Abbildung 6.22: Darstellung der gemittelten Delaminationsgeschwindigkeiten der untersuchten Varianten.

6.10 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die aus einer H_2ZrF_6 -Lösung applizierten ZrO_2 -Schichten mit bifunktionellen Organosilanen zu modifizieren, um die Korrosionsschutzeigenschaften der etablierten Vorbehandlungssysteme (Phosphatierung und Chromatierung) zu erreichen. Die Grundidee hinter der Kombination einer anorganischen Konversionsschicht mit organischen Haftvermittlern ist die Kombination einer Elektronentransferbarriere, um die Sauerstoffreduktion an der Grenzfläche mit einem geeigneten Haftvermittler, der eine kovalente Anbindung an den nachfolgenden Lack erzeugt zu inhibieren. Da klassische Organosilane kostengünstig und im technischen Maßstab verfügbar sind, wurde als Haftvermittler γ -GPS verwendet. Neben einer sequentiell applizierten Zr-Si-Konversionsschicht wurde ein System untersucht, bei dem beide Komponenten zusammen in einem Konversionsbad vorliegen, d.h. beide Komponenten werden in einem Applikationsschritt aufgebracht. Die so erhaltenen Konversionsschichten wurden mittels verschiedener oberflächenanalytischer Methoden (FT-IRRAS, XPS, ToF-SIMS, FE-REM) charakterisiert. Die Leistungsfähigkeit als Korrosionsschutzsysteme wurde

mittels HR-SKP-Messungen beurteilt. Zusammenfassend können folgende essentielle Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die chemische Struktur der applizierten Zr-Si-Konversionsschichten konnte mittels FT-IRRAS, XPS und ToF-SIMS-Messungen aufgeklärt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, die Schichtdicke mittels FT-IRRAS zu bestimmen. Die Korrelation des charakteristischen Bandenintegrals mit XPS-Tiefenprofilen zur Schichtdickenbestimmung steht noch aus.
- Im Falle der sequentiell applizierten Zr-Si-Konversionsschicht (VBH-S) konnte mittels XPS-Tiefenprofilen und ergänzen ToF-SIMS-Mappings an speziell präparierten Proben der definierte Mehrschichtaufbau dargestellt werden. Die Variante VBH-E zeigt dagegen eine Mischbelegung aus Si- und Zr-reichen Domänen auf dem verzinkten Substrat. Ein plausibler Erklärungsansatz ist, dass die hydrolysierten Organosilane mit den Hydroxylgruppen des Zink-Oxyhydroxids reagieren und somit den für die ZrO_2 -Schichtbildung benötigten Substratkorrosionsprozess inhibieren. Die Abscheidung der Konversionsschicht dominiert hingegen an unbedeckten reaktiven Domänen auf dem Substrat.
- Die Oberflächenmorphologie der Zr-Si-Konversionsschichten wurde mittels FE-REM charakterisiert. Helle Bereiche auf dem Substrat deuteten darauf hin, dass es zu einer inhomogenen Verteilung der Organosilane kommt. Ergänzende EDX-Untersuchungen zeigten jedoch, dass scheinbar unbeschichtete Bereiche auf dem Substrat mit einer sehr dünnen Schicht des Organosilans bedeckt sind.
- Die nachfolgende Temperung der applizierten Zr-Si-Konversionsschichten führte zu einer weiteren Vernetzung der Organosilane untereinander. Die Abnahme der Si-OH-Schwingungsbande bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des Si-O-Si-Peaks bestätigt diese Beobachtung.
- *In situ* HR-SKP-Untersuchungen an unmodifizierten ZrO_2 -Schichten zeigten, dass die Grenzfläche zwar gegen eine korrosive Degradation geschützt ist, allerdings eine hinreichend stabile Anbindung an den nachfolgenden Lack nicht gewährleisten kann. Es ist davon auszugehen, dass die Anbindung des Lacks nur über sekundäre

Wechselwirkungen der Hydroxylgruppen der ZrO_2 -Schicht determiniert ist. Erst die Kombination der anorganischen Konversionsschicht mit einem Silan-Haftvermittler führt zu einer kovalenten Anbindung des Lacks und somit zu einer optimalen Stabilisierung der Grenzfläche. Der Vergleich der gemessenen Delaminationskinetiken zeigt, dass die Leistungsfähigkeit der technisch etablierten Phosphatierung erreicht (VBH-E) bzw. übertroffen werden konnte (VBH-S).

Basierend auf den in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen kann gesagt werden, dass die entwickelten Zr-Si-Konversionsschichten das Potential haben, zukünftig in technischen Linien für die Bandbeschichtung eingesetzt zu werden.

7 Zusammenfassung

Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der Applikation, der Modifizierung und der Charakterisierung von neuartigen, ultradünnen Zr-basierenden Konversionsschichten auf technisch erzeugten, verzinkten Bandstählen.

Aufgrund der unbekannten und meist sehr komplexen Formulierungen kommerzieller Vorbehandlungssysteme wurde im Rahmen dieser Arbeit ein vereinfachtes Modellsystem verwendet, um die Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen vom metallischen Substrat und der H_2ZrF_6 -haltigen Konversionslösung zu ermöglichen. Um diese applizierten Schichten zu charakterisieren wurde ein breites Spektrum oberflächenanalytischer (XPS, FT-IRRAS, ToF-SIMS) und mikroskopischer (FE-REM) sowie komplementärer elektrochemischer (Stromdichte-Potential-Messungen, HR-SKP) Methoden eingesetzt.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Charakterisierung von ZrO_2 -Konversionsschichten auf hochkomplexen Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen mittels einer Kombination aus SKPFM- und EDX-Messungen, um einen plausiblen Schichtbildungsmechanismus zu formulieren. Grundlage dieser Untersuchung war die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens, mit dem es erstmals möglich war, die Änderung der Voltapentialdifferenz als Funktion der Beschichtungszeit in der Konversionslösung phasenselektiv zu messen.

Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Beschleunigung der Schichtbildungskinetik solcher Vorbehandlungssysteme. Erst eine ausreichend hohe Schichtabscheidung erlaubt es, solche Systeme in schnelllaufenden Bandbeschichtungsanlagen einzusetzen und technisch etablierte Systeme wie Phosphatierungen und Chromatierungen zu substituieren. Durch den gezielten Einsatz von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in den Vorbehandlungslösungen konnte dies erreicht werden.

Neben der Schichtbildung und Beschleunigung dieser Systeme, spielt ihre Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Stabilisierung der Grenzfläche Konversionsschicht/Lack eine entscheidende Rolle für ihre Beurteilung als taugliche und technisch einsetzbare Vorbehandlungssysteme. Um diese Eigenschaften weiter zu optimieren wurden Konversionsschichten entwickelt, die durch den gezielten Einsatz von Organosilanen eine Verbesserung der Lackhaftung zeigten.

Aus diesen Untersuchungen konnten die folgenden wesentlichen Erkenntnisse gewonnen werden:

- Durch den Einsatz von kombinierten SKPFM- / EDX-Messungen konnte der ZrO_2 -Schichtbildungsmechanismus auf Zn-Al-Mg-Legierungsüberzügen aufgeklärt werden. Durch die Mikroindentierung der verwendeten Substrate war es möglich, dass nach jedem Beschichtungsschritt der selbe Bereich auf dem Substrat untersucht wurde. Die Erzeugung von phasenselektiven Binär-Bildern erlaubte es, die Änderungen der mittels SKPFM ermittelten Potentiale nach verschiedenen Beschichtungszeiten phasengenau charakterisieren zu können. Die Messungen zeigten, dass die Abscheidung der ZrO_2 -Konversionsschicht präferentiell auf den zinkreichen Domänen startet, während Magnesium und Aluminium anodisch aufgelöst wird. Da die Bildung des ZrO_2 durch eine Alkalisierung der Grenzfläche gestartet wird, läuft die Schichtbildung an diesen lokalen Mikrokathoden ab. Längere Beschichtungszeiten führen zu einer Anreicherung der MgZn_2 -Phasen mit Zink. Dies führt dazu, dass auch an diesen Stellen die Konversionsschicht abgeschieden wird. Ergänzende XPS-Untersuchungen zeigten, dass die Schichtdicke zwischen 10-20 nm liegt.
- Die Schichtbildungskinetik der ZrO_2 -Abscheidung konnte durch den Zusatz von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gesteigert werden. XPS-Untersuchungen zeigten, dass die applizierten Konversionsschichten größtenteils aus ZrO_2 bestehen. Mittels XPS-Tiefenprofilen konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Cu^{2+} zu den dicksten Schichten führt, während der Zusatz von Fe^{3+} die Schichtdicke im Vergleich zur reinen H_2ZrF_6 -Lösung deutlich weniger beeinflusst. Anhand von ToF-SIMS-Messungen wurde nachgewiesen, dass sich bereits nach kurzen Be-

schichtungszeiten (60 s) in allen untersuchten Systemen eine geschlossene Schicht gebildet hat. Allerdings konnten diese Ergebnisse durch FE-REM-Aufnahmen, die ein ungleichmäßiges Aufwachsen der Cu^{2+} modifizierten ZrO_2 -Schicht zeigten, nicht bestätigt werden. Mithilfe von *in situ* Ruhepotential-Messungen während der Beschichtung konnte ein plausibles Erklärungsmodell für dieses Phänomen erarbeitet werden: die hohe Potentialdifferenz zwischen dem abgeschiedenen Kupfer und dem Zinksubstrat führt zu einer Separation der kathodischen Sauerstoffreduktionsprozesse und der anodischen Zinkauflösung und somit zu einem inhomogenen Schichtwachstum. Aufgrund der niedrigeren Potentialdifferenz zwischen dem zementierten Eisen und dem Zink, kommt es dort eher zu einem tendenziell homogenen und lateralen Aufwachsen der Schicht. Stromdichte-Potential-Messungen unterstrichen die korrosionsschützenden Eigenschaften der Konversionsschichten. Interessanterweise zeigten die dicken Cu-haltigen Schichten, im Vergleich zu den anderen Systemen, den schlechtesten Korrosionsschutz. FE-REM-Aufnahmen zeigten, dass diese verhältnismäßig dicken Schichten zur Rissbildung neigen und somit das Substrat schlechter vor dem korrosiven Elektrolyten schützen. SKP-Messungen bestätigten dieses Verhalten.

- Durch die Applikation einer ZrO_2 -Konversionsschicht konnte die mittels HR-SKP bestimmte Delaminationsgeschwindigkeit im Vergleich zu einem unmodifizierten Zinksubstrat signifikant reduziert werden. Die abgeschiedene Konversionsschicht inhibiert zuverlässig die Sauerstoffreduktion an der Metalloberfläche und reduziert somit die kathodische Unterwanderung an der Grenzfläche zwischen der Konversionsschicht und dem Lack. Aufgrund der geringen Wechselwirkung zwischen der Konversionsschicht und dem Lack konnte letzterer nicht feuchtestabil an die ZrO_2 -Schicht anbinden. Durch die Zugabe von bifunktionellen Organosilanen konnte eine kovalente Anbindung des Lacks an die Zr-Si-Konversionsschicht realisiert werden. Neben einer mehrstufigen Applikation der verschiedenen Komponenten (ZrO_2 , Organosilan) wurde aus verfahrenstechnischen Gründen die Entwicklung eines Einkomponenten-Systems verfolgt. Mittels XPS-Tiefenprofilen und ToF-SIMS-Mappings der Grenzflächen konnten Unterschiede in den verschiedenen

Beschichtungen nachgewiesen werden. Während die sequentiell applizierte Variante ein definiertes Mehrschichtsystem aufweist, zeigt das Einkomponenten-System eine Mischbelegung des Metallsubstrats. Ein plausibler Erklärungsansatz ist, dass die hydrolysierten Organosilane mit den Hydroxylgruppen des Zn-Oxyhydroxid reagieren und diese Domänen den für die ZrO_2 -Schichtbildung benötigten Substratkorrosionsprozess inhibieren. Die Abscheidung der Konversionsschicht dominiert hingegen an unbedeckten, reaktiven Domänen auf dem metallischen Substrat. Die Delaminationskinetik des definierten Schichtsystems spiegelt diese optimale Stabilisierung der Grenzfläche wieder. Während der Elektronentransfer durch die elektrisch isolierende ZrO_2 -Schicht inhibiert ist, kann der Lack über geeignete funktionelle Gruppen feuchtestabil an die Konversionsschicht anbinden. Im Falle der Mischbelegung verläuft die Enthftung des Lacks etwas schneller. Es ist davon auszugehen, dass die Ausbildung nicht-reaktiver, lokaler Domänen zu einer Verlangsamung der Unterwanderung führt. Der Vergleich mit einer phosphatierten Referenz hat gezeigt, dass das Niveau des Korrosionsschutzes erreicht bzw. übertroffen werden konnte.

Insgesamt betrachtet führen die dargestellten Ergebnisse zu einem tieferen Verständnis der untersuchten Zr-basierenden Konversionsschichten. Die prinzipiell positiven Ergebnisse im Sinne des Korrosionsschutzes sowie der verfahrenstechnischen Möglichkeiten dieser Vorbehandlungschemie, führten zu einem Einsatz des entwickelten Systems im großtechnischen Maßstab an einer Bandbeschichtungsanlage der ThyssenKrupp Steel Europe AG. Darüber hinaus erfolgte eine Patentierung dieses umweltfreundlichen Vorbehandlungssystems. Die weitere Entwicklung zu einem kommerziellen Produkt wird im Rahmen eines fortgeführten Entwicklungsprojektes weiter verfolgt und sollte im Laufe des nächsten Jahres abgeschlossen sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Bernhard Schinkinger. *Schichtanalytische und elektrochemische Untersuchungen zur Abscheidung dünner SiO₂- und Organosilanschichten auf verzinktem Stahl*. Dissertation. Bochum, 2004.
- [2] M. Stratmann, R. Feser und A. Leng. Corrosion protection by organic films. *Electrochim. Acta*, 39(8–9):1207–1214, 1994.
- [3] Agency for Toxic Substance, U.S. Public Health Service. Toxicological profile for chromium, atdsrytp-88y10.
- [4] Europäisches Parlament. Richtlinie 2000/53/eg.
- [5] Europäisches Parlament. Richtlinie 2002/95/eg.
- [6] P. Puomi, H. M. Fagerholm, J. B. Rosenholm und K. Jyrkäs. Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and galfan coated steel. *Surf. and Coat. Techn.*, 115(1):70–78, 1999.
- [7] P. Puomi, H. M. Fagerholm, J. B. Rosenholm und R. Sipilä. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and galfan coated steel. *Surf. and Coat. Techn.*, 115(1):79–86, 1999.
- [8] W. Warnecke, R. Bode, R. Kothe und L. Meyer. Modernes feuerverzinktes Feinblech - Herstellung; Aufbau der Überzüge und Verarbeitungseigenschaften. *Thyssen Technische Berichte*, 1, 1991.
- [9] A. Mühlbauer, C. Kramer A. von Starck, Editor. *Handbook of Thermoprocessing Technologies*. Vulkan Verlag, Essen, 2005. ISBN 3-8027-2933-1.
- [10] A. R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. *Prog. in Mat. Sci.*, 45(3):

191–271, 2000.

- [11] M. Norden, W. Warnecke, G. Nothacker und N. Schaffrath. Innovatives Verfahren für innovative Stahlkonzepte - Feuerbeschichtete Mehrphasenstähle. *ThyssenKrupp techforum*, 2008.
- [12] V. Furdanowicz und C. R. Shastry. Distribution of aluminum in hot-dip galvanized coatings. *Metall. and Mat. Trans. A.* 30(12):3031–3044, 1999.
- [13] S. JR. Feliu und V. Barranco. XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn–Al alloy coatings on steel. *Acta Mat.*, 51(18):5413–5424, 2003.
- [14] N. Fink, B. Wilson und G. Grundmeier. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 1. composition and reactivity of native oxides on ZnAl (0.05%) coatings. *Electrochim. Acta*, 51(14):2956–2963, 2006.
- [15] O. Bendick, M. Keller, M. Meurer, E. Nabbefeld-Arnold und S. Zeizinger. ZMg Ecoprotect - neue Beschichtung für einen hochwertigen Korrosionsschutz. *ThyssenKrupp techforum*, 2008.
- [16] Tanaka Y. Saito M. Deguchi T. und Fukui Y. Galvatech '98 conference proceedings. Seite 443.
- [17] Nishimura H. Kato K. und Shindo H. Galvatech '98 conference proceedings. Seite 433.
- [18] B. Schuhmacher K. Ehlers R. Steffen J. Hagler und B. Scheffel. Abschlußbericht des BMBF-Verbundprojekts "Hochrate-Elektronenstrahlbedampfung in Kombination mit Plasmaprozessen zur wirtschaftlichen Abscheidung von neuen Schichtsystemen auf Stahlband", 1999.
- [19] Koyama K. Mori Y. und Morishita M. Inhibition of anodic dissolution of zinc-plated steel by electrodeposition of magnesium from a molten salt. *ISIJ International*, (37):55–58, 1997.
- [20] L. F. M. da Silva, A. Öchsner und R. D. Adams, editors. *Handbook of Adhesion*

- Technology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2011.
- [21] D. Wang und G. P. Bierwagen. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. in Org. Coatings*, 64(4):327–338, 2009.
 - [22] M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorion, S. Rossi und M.-E. Druart. Corrosion protection properties of silane pre-treated powder coated galvanized steel. *Prog. in Org. Coatings*, (66):118–128, 2009.
 - [23] V. A. Ogarev und S. L. Selector. Organosilicon promoters of adhesion and their influence on the corrosion of metals. *Prog. in Org. Coatings*, 21(2–3):135–187, 1992.
 - [24] D. Zhu und W. J. van Ooij. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Prog. in Org. Coatings*, 49(1):42–53, 2004.
 - [25] M.-L. Abel, A. Rattana und J. F. Watts. The interaction of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane with oxidised aluminium substrates: The effect of drying temperature. *The Journal of Adh.*, 73(2-3):313–340, 2000.
 - [26] A. Rattana, J. D. Hermes, M.-L. Abel und J. F. Watts. The interaction of a commercial dry film adhesive with aluminium and organosilane treated aluminium surfaces: a study by XPS and ToF-SIMS. *Int. Jour. of Adh. and Adhes.*, 22(3): 205–218, 2002.
 - [27] S. K. Sharma, editor. *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 1 edition, 2012.
 - [28] H. Schmidt, H. Scholze und A. Kaiser. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Glas. and Glass Cera. from Gels*, 63(1–2):1–11, 1984.
 - [29] F. D. Osterholtz und E. R. Pohl. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review. *Journal of Adh. Sci. and Techn.*, 6(1): 127–149, 1992.
 - [30] D. Zhu. *Corrosion protection of metals by silane surface treatment*. Dissertation, University of Cincinnati, Cincinnati, 2005.

- [31] D. W. Schaefer. Polymers, fractals, and ceramic materials. *Science*, (24):1023–1027, 1989.
- [32] C. M. Bertelsen und F. J. Boerio. Linking mechanical properties of silanes to their chemical structure: an analytical study of γ -GPS solutions and films: Keystone special issue. *Prog. in Org. Coatings*, 41(4):239–246, 2001.
- [33] M.-L. Abel, J. F. Watts und R. P. Digby. The influence of process parameters on the interfacial chemistry of γ -GPS on aluminium: A review. *The Journal of Adh.*, 80(4):291–312, 2004.
- [34] E. P. Pluedemann. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press, New York, 1982.
- [35] G. Li, X. Wang, A. Li, W. Wang und L. Zheng. Fabrication and adhesive properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates. *Surf. and Coat. Techn.*, 201(24):9571–9578, 2007.
- [36] F. J. Boerio und J. W. Williams. Structure and properties of organosilane primers for adhesive bonding. *Appl. of Surf. Sci.*, 7(1–2):19–31, 1981.
- [37] E. P. Pluedemann, editor. *Silanes and Other Coupling Agents*. VSP, Utrecht, 1992.
- [38] C. Stromberg, P. Thissen, I. Klueppel, N. Fink und G. Grundmeier. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochim. Acta*, 52(3):804–815, 2006.
- [39] H. E. Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie und R. Salimi. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surf. and Coat. Techn.*, 206(19–20): 4132–4139, 2012.
- [40] A. A. O. Magalhães, B. Tribollet, O. R. Mattos, I. C. P. Margarit und O. E. Barcia. Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances. *J. of The Elec. Soc.*, 150(1):B16–B25, 2003.
- [41] X. Zhang, W. G. Sloof, A. Hovestad, E. P. M. van Westing, H. Terryn, und J. H. W. de Wit. Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS

- and SKPFM. *Surf. and Coat. Techn.*, 197(2–3):168–176, 2005.
- [42] Z. L. Long, Y. C. Zhou und L. Xiao. Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc-iron alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 218(1-4):124–136, 2003.
- [43] J. H. Nordlien, J. C. Walmsley, H. Østerberg und K. Nisancioglu. Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. *Surf. and Coat. Techn.*, 153(1):72–78, 2002.
- [44] O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu und K. Nisancioglu. Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium. *Surf. and Coat. Techn.*, 184(2–3):278–290, 2004.
- [45] F. Andreatta, A. Turco, I. de Graeve, H. Terryn, J. H. W. de Wit und L. Fedrizzi. SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surf. and Coat. Techn.*, 201(18):7668–7685, 2007.
- [46] S. Verdier, N. van der Laak, F. Dalard, J. Metson und S. Delalande. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surf. and Coat. Techn.*, 200(9):2955–2964, 2006.
- [47] P. Taheri, K. Lill, J. H. W. de Wit, J. M. C. Mol und H. Terryn. Effects of zinc surface acid-based properties on formation mechanisms and interfacial bonding properties of zirconium-based conversion layers. *J. Phys. Chem. C*, 116(15):8426–8436, 2012.
- [48] S. Adhikari, K. A. Unocic, Y. Zhai, G. S. Frankel, J. Zimmerman und W. Fristad. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Advances in corrosion science for lifetime prediction and sustainability Selection of papers from the 8th ISE Spring Meeting 2-5 May 2010, Columbus, OH, USA*, 56(4):1912–1924, 2011.
- [49] Leidheiser Jr. , Henry. Cathodic delamination of polybutadiene from steel. *Journal of Adh. Sci. and Techn.*, 1(1):79–98, 1987.

- [50] M. Stratmann, A. Leng, W. Fürbeth, H. Streckel, H. Gehmecker und K.-H. Grosse-Brinkhaus. The scanning kelvin probe; a new technique for the in situ analysis of the delamination of organic coatings. *Proceedings of the 20th International Conference in Organic Coatings Science and Technology*, 27(1–4):261–267, 1996.
- [51] W. Fürbeth und M. Stratmann. Scanning kelvinprobe investigations on the delamination of polymeric coatings from metallic surfaces. *Prog. in Org. Coatings*, 39(1):23–29, 2000.
- [52] A. Leng, H. Streckel und M. Stratmann. The delamination of polymeric coatings from steel. part 1: Calibration of the kelvinprobe and basic delamination mechanism. *Corr. Sci.*, 41(3):547–578, 1998.
- [53] A. Leng, H. Streckel und M. Stratmann. The delamination of polymeric coatings from steel. part 2: First stage of delamination, effect of type and concentration of cations on delamination, chemical analysis of the interface. *Corr. Sci.*, 41(3):579–597, 1998.
- [54] Kristof Wapner. *Grenzflächenchemische und elektrochemische Untersuchung zur Haftung und Enthftung an modifizierten Klebstoff/Metall-Grenzflächen*. Dissertation. Bochum, 2006.
- [55] Leidheiser Jr. , Henry, editor. *Corrosion Control by Organic Coatings*. NACE, Houston, 1981. ISBN 9990989281.
- [56] A. Leng, H. Streckel, K. Hofmann und M. Stratmann. The delamination of polymeric coatings from steel part 3: Effect of the oxygen partial pressure on the delamination reaction and current distribution at the metal/polymer interface. *Corr. Sci.*, 41(3):599–620, 1998.
- [57] W. Fürbeth und M. Stratmann. The delamination of polymeric coatings from electrogalvanised steel – a mechanistic approach.: Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer. *Corr. Sci.*, 43(2):207–227, 2001.
- [58] H. S. Wroblowa. Intermediate products of atmospheric oxygen reduction and the integrity of metal-organic coating interface. *Jour. of Electro. Chem.*, 339(1-2):

- 31–40, 1992.
- [59] G. Grundmeier, C. Reinartz, M. Rohwerder und M. Stratmann. Corrosion properties of chemically modified metal surfaces. *Electrochim. Acta*, 43(1–2):165–174, 1998.
 - [60] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004. ISBN 3527310665.
 - [61] H. Günzler and H. M. Heise. *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 4 edition, 2003.
 - [62] M. Otto. *Analytische Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
 - [63] J.F Moulder, W. F. Stickle, P.E Sobol und K.D Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., Minnesota, 1995.
 - [64] Alfred Benninghoven. Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33(10):1023–1043, 1994.
 - [65] R. Allmann. *Röntgenpulverdiffraktometrie, Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2003.
 - [66] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 4 edition, 2005. ISBN 978-3-527-31068-5.
 - [67] Larry R. Faulkner und Allen J. Bard. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, John & Sons, Incorporated, 2001. ISBN 0471043729.
 - [68] H.-D. Liess, R. Maeckel und J. Ren. The scanning kelvin microscope with voltage modulation: a new principle to image discrete surface potentials†. *Surf. and Inter. Anal.*, 25(11):855–859, 1997.
 - [69] G. Grundmeier, K.-M. Jüttner und M. Stratmann. *Series Materials Science and Technology: Novel Electrochemical Techniques in Corrosion Research*, volume 19/I. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
 - [70] G. Klimow, N. Fink und G. Grundmeier. Electrochemical studies of the inhibition

- of the cathodic delamination of organically coated galvanised steel by thin conversion films. *INNOVATIVE ELECTROCHEMISTRY ENTERPRISING SCIENCE Selection of papers from the 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 27 August-1 September 2006, Edinburgh, UK*, 53(3):1290–1299, 2007.
- [71] L. Reimer and G. Pfefferkorn. *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1977.
- [72] M. von Heimendahl. *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Friedr. Vieweg + Sohn GmbH, Braunschweig, 1970. ISBN 352807700X.
- [73] S. N. Magonov und M.-H. Wangbo. *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [74] Radtke S. F., Coutsouradis D., and Pelerin J. Zinc-aluminium alloy and coatings. WO8102748, 1981.
- [75] A. R. Borzillo, J.E. Crowley und J.B Horton. Non-ferrous metal coated products and method of production thereof. CA899729, 1972.
- [76] C. Commenda und J. Pühringer. Microstructural characterization and quantification of zn–al–mg surface coatings. *Mater. Character.*, 61(10):943–951, 2010.
- [77] T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry und J. Serak. Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corr. Sci.*, 50(8):2216–2231, 2008.
- [78] T. Ishikawa, M. Ueda, K. Kandori und T. Nakayama. Air permeability of the artificially synthesized Zn–Al–Mg alloy rusts. *Corr. Sci.*, 49(6):2547–2556, 2007.
- [79] L. Jiang, P. Volovitch, M. Wolpers und K. Ogle. Activation and inhibition of Zn–Al and Zn–Al–Mg coatings on steel by nitrate in phosphoric acid solution. *Corr. Sci.*, 60(0):256–264, 2012.
- [80] H. O. Jacobs, P. Leuchtmann, O. J. Homan und A. Stemmer. Resolution and contrast in kelvin probe force microscopy. *J. of Appl. Phys.*, 84(3):1168–1173,

1998.

- [81] H. O. Jacobs, H. F. Knapp und A. Stemmer. Practical aspects of kelvin probe force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 70(3):1756–1760, 1999.
- [82] M. Nonnenmacher, J. Greschner, O. Wolter und R. Kassing, editors. *Scanning force microscopy with micromachined silicon sensors: J. Vac. Sci. Technol. B*, volume 9, Boston and Massachusetts (USA), 1991. AVS.
- [83] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle und H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [84] P. Campestrini, H. Terryn, J. Vereecken und J. H. W. de Wit. Chromate conversion coating on aluminum alloys. *J. of The Elec. Soc.*, 151(6):B359, 2004.
- [85] H. Ardelean, I. Frateur und P. Marcus. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. *Corr. Sci.*, 50(7):1907–1918, 2008.
- [86] P. Schmutz und G. S. Frankel. Characterization of AA2024-t3 by scanning kelvin probe force microscopy. *J. of The Elec. Soc.*, 145(7):2285–2295, 1998.
- [87] F. O. George, P. Skeldon und G. E. Thompson. Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al–Cu alloys. *Corr. Sci.*, 65(0):231–237, 2012.
- [88] T. Lostak, S. Krebs, A. Maljusch, T. Gothe, M. Giza, M. Kimpel, J. Flock und S. Schulz. Formation and characterization of Fe^{3+} -/ Cu^{2+} -modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. *Electrochim. Acta*, 112(0):14–23, 2013.
- [89] D. Chidambaram, C. R. Clayton und G. P. Halada. The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys. *Electrochim. Acta*, 51(14):2862–2871, 2006.
- [90] W. Bensch, O. Helmer, M. Muhler, H. Ebert und M. Knecht. Experimental and theoretical bandstructure of the layer compound zrsite. *J. Phys. Chem.*, 99(10):3326–3330, 1995.

- [91] Y. M. Wang, Y. S. Li, P. C. Wong und K. A. R. Mitchell. XPS studies of the stability and reactivity of thin films of oxidized zirconium. *Appl. Surf. Sci.*, 72(3): 237–244, 1993.
- [92] M. F. Montemor, A. M. Simões und M. J. Carmezim. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection. *The 4th International Workshop on Basic Aspects of Nonequilibrium Plasmas Interacting with Surfaces; Negative ions, their function & designability, and 4th EU-Japan Joint Symposium on plasma Processes 4th BANPIS*, 253(16):6922–6931, 2007.
- [93] P. Campestrini, E. P. M. van Westing und J. H. W. de Wit. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on alclad 2024 aluminium alloy: Part i: Nucleation and growth. *Electrochim. Acta*, 46(16):2553–2571, 2001.
- [94] N.-T. Wen, C.-S. Lin, C.-Y. Bai und M.-D. Ger. Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels. *Surf. and Coat. Techn.*, 203(3–4):317–323, 2008.
- [95] S. O. Klemm, J.-C. Schauer, B. Schuhmacher und A. W. Hassel. A microelectrochemical scanning flow cell with downstream analytics. *Electrochim. Acta*, 56(11): 4315–4321, 2011.
- [96] L. Forget, J. Delhalle und Z. Mekhalif. Application of scanning kelvin probe to study the corrosion protection of chromated hot-dip galvanized steel. *Mater. and Corr.*, 52(3):181–184, 2001.
- [97] D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel und W. L. Vasconcelos. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol–gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273(1–3):135–139, 2000.
- [98] O. Lunder, F. Lapique, B. Johnsen und K. Nisancioglu. Effect of pre-treatment on the durability of epoxy-bonded AA6060 aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(2):107–117, 2004.

- [99] L. Fedrizzi, F. J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian und R. Di Maggio. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. *Electrochim. Acta*, 46(24-25): 3715–3724, 2001.
- [100] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch und P. Gluszek. Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 349(1-2):186–190, 1999.
- [101] A. Nazeri, P. P. Trzaskoma-Paulette und D. Bauer. Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel. *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 10(3):317–331, 1997.
- [102] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán und S. Céré. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel aisi 304 substrate. *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 39(2):131–138, 2006.
- [103] Jianye Wen und Garth L. Wilkes. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chem. Mater.*, 8(8):1667–1681, 1996.
- [104] M. Atik, F. P. Luna, SandraH. Messaddeq, and MichelA. Aegerter. Ormocer (ZrO_2 -PMMA) films for stainless steel corrosion protection. *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 8(1-3):517–522, 1997.
- [105] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi und S.-I. Hirano. Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method. *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 29(3):147–153, 2004.
- [106] A. Conde, J. Damborenea, A. Durán und M. Menning. Protective properties of a sol-gel coating on zinc coated steel. *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 37(1):79–85, 2006.
- [107] U. Vijayalakshmi und S. Rajeswari. Synthesis and characterization of sol-gel derived glass-ceramic and its corrosion protection on 316l ss. *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.*, 43(2):251–258, 2007.
- [108] L. Jianguo, G. Gaoping und Y. Chuanwei. Enhancement of the erosion-corrosion

- resistance of dacromet with hybrid SiO₂ sol-gel. *Surf. and Coat. Techn.*, 200 (16–17):4967–4975, 2006.
- [109] W. Yuan und W. J. van Ooij. Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *J. of Collo. and Inter. Sci.*, 185(1):197–209, 1997.
- [110] U. Schubert und N. Hüsing. *Synthesis of Inorganic Materials*. WILEY-VCH Verlag, 2005.
- [111] Y. Ivanova, T. S. Gerganova, Y. Dimitriev, I. M. Miranda Salvado und M. H. V. Fernandes. Nanostructured hybrid materials as precursors for synthesis of nanocomposites in Si–O–C–N–Zr system. *INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACES, COATINGS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS nanoSMat 2005*, 515(1):271–278, 2006.
- [112] A. Collazo, A. Covelo und C. Pérez. Structural transformation of silane-based zirconium-modified sol-gel coatings. *Surf. and Inter. Anal.*, 42(6-7):1201–1204, 2010.
- [113] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
- [114] D. Lin-Vien, N. Colthup, W. Fateley und J. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press Inc., San Diego, 1991.
- [115] C. Rau und W. Kulisch. Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films*, 249(1):28–37, 1994.
- [116] S. K. Tan, K. L. Yeo und A. T. S. Wee. In situ XPS and SIMS analysis of O²⁺ beam-induced silicon oxidation. *Surf. and Inter. Anal.*, 36(7):640–644, 2004.
- [117] G. Beamson und D. Briggs. *High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database*. Wiley, Chichester, 1992.
- [118] C. G. Pantano und T. N. Wittberg. XPS analysis of silane coupling agents and silane-treated e-glass fibers. *Surf. and Inter. Anal.*, 15(8):498–501, 1990.
- [119] G. Grundmeier, P. Thiemann, J. Carpentier, N. Shirtcliffe und M. Stratmann.

Tailoring of the morphology and chemical composition of thin organosilane microwave plasma polymer layers on metal substrates. *Thin Solid Films*, 446(1):61–71, 2004.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung einer Bandbeschichtungsanlage der Thyssen-Krupp Steel Europe AG am Standort Dortmund [11].	5
2.2	Schematische Darstellung eines Querschnitts durch einen HDG-Überzug und dem darunter liegenden Stahl. Neben der Fe_2Al_5 -Legierung an der Grenzfläche zwischen dem Überzug und dem Stahl ist die dünne Al-Oxyhydroxid Deckschicht dargestellt [14].	6
2.3	Querschliff eines Z-Substrats. Neben der Fe_2Al_5 -Legierung an der Grenzfläche zwischen dem Überzug und dem Stahl ist der Zn-Al-Überzug dargestellt.	6
2.4	Querschliff eines ZM-Substrats. Neben der Fe_2Al_5 -Legierung an der Grenzfläche zwischen dem Überzug und dem Stahl ist das MgZn_2 -Zn-Eutektikum dargestellt [15].	7
2.5	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (γ -GPS).	8
2.6	Kopplungsreaktion eines Epoxids mit einem Amin.	8
2.7	Reaktionsmechanismus der sauren katalysierten Hydrolyse von Organosilanen.	9
2.8	Reaktionsmechanismus der basisch katalysierten Hydrolyse von Organosilanen.	9
2.9	pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer wässrigen Organosilanlösung [31].	10
2.10	Schematische Darstellung des Silanierungsprozesses eines metallischen Substrats.	11

2.11	Schematische Darstellung der Interaktion zwischen einer metallgebundenen Silan Sol-Gel-Schicht und einem organischem Polymer [27].	12
2.12	Schematische Darstellung der elektrochemischen Reaktionen, die zur kathodischen Enthftung von organischen Beschichtungen auf Zink-Substraten fuhren (i = Stromdichte, $\Delta\phi$ = Galvani-Potentialdifferenz). Zentrales Element: Querschnitt eines mit Na^+ - und Cl^- -Ionen gefullten Defektbereichs sowie einer intakten Metalloxid/Polymer-Grenzflache. Die dazugehorigen Polarisationskurven sind dargestellt (links oben: Defekt-Bereich, rechts oben: intakte Grenzflache, unten: galvanische Kopplung beider Bereiche) (nach [52][54]).	17
2.13	Schematische Darstellung des Aufbaus einer Kelvin-Sonden-Messung [68][54].	25
2.14	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Raster-Kraft-Mikroskops.	28
4.1	Schematische Darstellung der Indentierung der Substrate.	37
4.2	Lichtmikroskopische Aufnahme der Probenoberflache nach der Praparation von vier kleinen und einer groen Indentierung (A). Das rot-umrandete Rechteck markiert den Bereich der mittels FE-REM charakterisiert wurde (B).	39
4.3	Diffraktogramm des verwendeten Zn-Mg-Al-Uberzugs. Zuordnung der verwendeten Referenzreflexe: MgZn (α); MgZn_2 (β); Zn (γ); Al (δ); Fe (η). Die Reflexe $\Delta 1$ und $\Delta 2$ werden durch die $\text{K}\beta$ -Strahlung des Cobalts und der $\text{L}\alpha 1$ -Strahlung des Wolframs verursacht.	40
4.4	2D-EDX-Mapping des Zn-Al-Mg-Uberzugs auf dem dargestellten Bereich in Abbildung 4.2 (B). Umso heller die Farbe, desto hoher ist der Anteil des betreffenden Elements.	40
4.5	AFM (A) und SKPFM (B) Messungen des markierten Bereichs (s. Abbildung 4.2 (B)).	41
4.6	AFM- (A, B) und SKPFM-Messungen (C-F) auf einem unbeschichteten (A, C) und einem nach 10 s (D), 40 s (E) und 404 s (B, F) beschichteten ZM-Substrat.	42

4.7	2D-EDX-Mapping der indentierten Probenoberfläche, auf der die AFM- / SKPFM-Messungen durchgeführt worden sind. Die Messung erfolgte nach der letzten Beschichtung in der H_2ZrF_6 -Lösung.	43
4.8	Umwandlung der 2D-EDX-Mappings (s. Abbildung 4.7) in Binär-Bilder, (schwarz-weiß, untere Zeile) die die Verteilung des jeweiligen Elements darstellen.	45
4.9	Elementselektive SKPFM-Mappings, die durch die Kombination der elementselektiven Binär-Bilder der 2D-EDX-Mappings mit den SKPFM-Aufnahmen erzeugt wurden.	45
4.10	Elementselektive SKPFM-Aufnahmen für Zn (obere Reihe), Mg (mittlere Reihe) und Al (untere Reihe) als Funktion der Eintauchzeit in der H_2ZrF_6 -Lösung.	47
4.11	2D-EDX-Mapping des auf der Probenoberfläche markierten Bereiches nach dem letzten Eintauchen in die H_2ZrF_6 -Lösung.	49
4.12	XPS-Übersichtsspektren eines unbeschichteten (ZM (alkalisch gereinigt)) und eines beschichteten ZM-Substrats (ZM+HZF). Die Eintauchdauer betrug 300s (Referenzsputterrate: $\text{R}(\text{SiO}_2) = 10 \text{ nm/min}$).	50
4.13	Oberflächenchemische Zusammensetzung der untersuchten ZM-Substrate als Funktion der Vorbehandlung (alkalisch gereinigt bzw. beschichtet). Die Eintauchdauer des beschichteten Substrats betrug 300 s.	51
4.14	XPS-Tiefenprofile eines unbeschichteten (a) und eines beschichteten ZM-Substrats (b). Die Eintauchdauer betrug 300 s (Referenzsputterrate: $\text{R}(\text{SiO}_2) = 10 \text{ nm/min}$).	51
4.15	Schematische Darstellung des ZrO_2 -Schichtbildungsmechanismus auf Zn-Al-Mg-Leigerungsüberzüge. Die Schichtbildung ist als Funktion der Beschichtungszeit in der H_2ZrF_6 -Lösung dargestellt.	52
5.1	Zr3d-Spektrum der Konversionsschicht auf einem polierten Reinzinksubstrat (Beschichtungsdauer: 300 s).	60

5.2	Vergleich der Schichtdicken von verschiedenen Konversionsschichten als Funktion der Beschichtungszeit. Die Schichtdicken wurden bestimmt mittels XPS-Tiefenprofilierung (Referenzsputterrate: $R(\text{SiO}_2) = 10 \text{ nm/min}$).	62
5.3	Sputterprofile von HDG-Substraten, die in Cu^{2+} - (HZF+Cu) bzw. Fe^{3+} - (HZF+Fe) modifizierte Konversionslösungen getaucht wurden (Beschichtungsdauer: 300 s).	63
5.4	Vergleich der gemessenen CPS für ZrO^{+} - und Al^{+} -Sekundärionen, die während der ToF-SIMS-Mappings auf verschiedenen beschichteten HDG-Substraten aufgenommen worden sind (Beschichtungsdauer: 5 bzw. 300 s).	64
5.5	ToF-SIMS-Mappings von beschichteten HDG-Substraten. Dargestellt sind die Intensitäten der ZrO^{+} - und Al^{+} -Sekundärionen. a) unbeschichtet, b) HZF (60 s), c) HZF+Fe (60 s) und d) HZF+Cu (60 s).	65
5.6	FE-REM-Aufnahmen von polierten und beschichteten HDG-Substraten. a) unbeschichtet, b) HZF (60 s), c) HZF (300 s), d) HZF+Fe (60 s), e) HZF+Fe (300 s), f) HZF+Cu (60 s), g) HZF+Cu (60 s), h) HZF+Cu (300 s).	67
5.7	Bereiche der EDX-Analyse der Variante HZF+Cu (Beschichtungszeit: 60 s) Das EDX-Mapping 1 ist auf einer ZrO_2 -beschichteten Stelle durchgeführt worden, während EDX-Mapping 2 auf einer unbeschichteten Stelle durchgeführt wurde. Punktanalyse 3 wurde zur Bestätigung der Ergebnisse von Fläche 1 durchgeführt.	68
5.8	Ruhepotentiale der alkalisch gereinigten HDG-Substrate während der Beschichtung in verschiedenen Konversionslösungen. Der grau hinterlegte Bereich ist der Auflösung der nativen Oxidschicht zuzuordnen, während in dem weißen Bereich die Schichtbildung abläuft.	70
5.9	Schematische Darstellung des Schichtbildungsmechanismus.	73
5.10	Ermittelte Korrosionsstromdichte i_{corr} für verschiedene Konversionsschichten auf alkalisch gereinigten HDG-Substraten.	74

5.11 a) - c) Polarisationskurven verschiedener HDG-Substrate, die für 60, 90, 180 und 300 s in verschiedenen Konversionslösungen beschichtet wurden (Elektrolyt: O ₂ -gespülte, 0,1 M Na ₂ SO ₄ , T ~ 20 °C); d) Polarisationskurve eines unbeschichteten HDG-Substrats in einem unterschiedlich gespülten Elektrolyten (O ₂ bzw. N ₂).	76
5.12 Probengeometrie der durchgeführten SKP-Messungen an Konversionsschichten auf HDG-Substraten.	77
5.13 Potentialprofile von halbseitig durch verschiedene Konversionslösungen beschichteten HDG-Substraten. a) HZF, b) HZF+Fe, c) HZF+Cu. . . .	78
5.14 Schematische Bandstruktur der Oberfläche eines n-halbleitenden Zinkoxids (a) oder einer isolierenden ZrO ₂ -Konversionsschicht (b). Entnommen aus [38].	79
5.15 Vergleich der Kontaktpotentiale von beschichteten HDG-Substraten und einer unbeschichteten Referenz. Die Messung wurden unter feuchter Luft- und Argon-Atmosphäre durchgeführt.	81
6.1 a) Substrat mit halbseitiger Vorbehandlung und Defektpräparation für Delaminationsuntersuchungen mittels HR-SKP; b) Seitenansicht des Probenaufbaus.	89
6.2 FT-IRRA-Spektrum der Zr-basierenden Konversionsschicht auf einem feuerverzinkten Substrat. Als Background wurde ein alkalisch gereinigtes feuerverzinktes Substrat verwendet.	91
6.3 Gefittetes FT-IRRA-Spektrum der $\delta(\text{OH})$ -Bande bei $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ für verschiedene Immersionszeiten (90 bzw. 600 s) in der H ₂ ZrF ₆ -Lösung. . .	92
6.4 FT-IRRA-Spektrum der Variante VBH-S. Als Background wurde ein alkalisch gereinigtes feuerverzinktes Substrat verwendet.	93
6.5 XP-Elementspektren der Variante VBH-S.	95
6.6 Sputterprofil der sequentiell (VBH-S) applizierten Zr-Si-Konversionsschicht auf einem feuerverzinkten Substrat (Referenzsputterrate: R(SiO ₂) = 8 nm/min).	97

6.7	ToF-SIMS-Mapping eines Schrägschliffs der sequentiell applizierten Zr-Si-Konversionsschicht (VBH-S) auf einem feuerverzinktem Substrat; dargestellt von links nach rechts: Zink (ZnH^+), GPS (SiCH_3O^+), ZrO_2 (ZrO^+), Lack ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$) und das Overlay aller vier Signale.	98
6.8	FT-IRRA-Spektrum der Variante VBH-E. Als Background wurde ein alkalisch gereinigtes feuerverzinktes Substrat verwendet.	99
6.9	XP-Elementspektren der Variante VBH-E.	101
6.10	Sputterprofil der in einem Schritt applizierten Zr-Si-Konversionsschicht auf einem feuerverzinktem Substrat (Referenzsputterrate: $R(\text{SiO}_2) = 8 \text{ nm/min}$).	102
6.11	ToF-SIMS-Mappings eines Schrägschliffs der in einem Schritt applizierten Zr-Si-Konversionsschicht (VBH-E) auf einem feuerverzinktem Substrat; dargestellt von links nach rechts: Zink (ZnH^+), GPS (SiCH_3O^+), ZrO_2 (ZrO^+), Lack ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$) und das Overlay aller vier Signale.	102
6.12	FE-REM-Aufnahmen der Varianten VBH-S und VBH-E. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 0,5 kV durchgeführt. . .	104
6.13	Bereiche der EDX-Analyse der Variante VBH-S.	105
6.14	Bereiche der EDX-Analyse der Variante VBH-E.	106
6.15	Vergleich der IR-Spektren der Variante VBH-S nach unterschiedlich langen Temperaturbelastungen. Der Bereich zwischen $1200 \text{ bis } 750 \text{ cm}^{-1}$ ist vergrößert dargestellt.	108
6.16	Vergleich der IR-Spektren der Variante VBH-E nach unterschiedlich langen Temperaturbelastungen. Der Bereich zwischen $1200 \text{ bis } 750 \text{ cm}^{-1}$ ist vergrößert dargestellt.	109
6.17	a) HR-SKP Linienscans eines unbeschichteten, alkalisch gereinigten HDG-Substrats. b) Delaminationsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.	111
6.18	a) HR-SKP Linienscans eines ZrO_2 -beschichteten HDG-Substrats. b) Delaminationsgeschwindigkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.	112
6.19	a) XPS-Analyse verschiedener Grenzflächen. b) Vergleich der Zr3d-Detailspektren.	113

6.20 a) HR-SKP Linienscans der Variante VBH-S. b) Delaminationsgeschwin- digkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.	114
6.21 a) HR-SKP Linienscans der Variante VBH-E. b) Delaminationsgeschwin- digkeiten nach verschiedenen Auslagerungszeiten.	115
6.22 Darstellung der gemittelten Delaminationsgeschwindigkeiten der unter- suchten Varianten.	116

Tabellenverzeichnis

3.1	Prozessschritte der verwendeten Probenreinigung mittels WESERO-Anlage.	31
3.2	Verwendete Chemikalien	32
4.1	Chemische Zusammensetzung des verwendeten Zn-Al-Mg-Überzugs. . .	36
5.1	Bestimmung der oberflächenchemischen Zusammensetzung (At.%) der verschiedenen Konversionsschichten auf verzinktem Bandstahl mittels XPS.	60
5.2	Mittels EDX quantifizierter Zr-Gehalt an den unterschiedlichen Stellen auf dem beschichteten Substrat (HZF+Cu 60 s). Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.	68
6.1	Chemische Zusammensetzung des Bulk-Materials des verwendeten ZnAl- Überzugs (dressiert).	87
6.2	Experimentelle Parameter für die Beschichtungsversuche der verschiede- nen Konversionslösungen sowie deren chemische Zusammensetzung. . . .	88
6.3	Zuordnung der Bandenlagen der applizierten Konversionsschichten. . . .	94
6.4	Zurodnung der verwendeten Bindungsenergien.	94
6.5	Oberflächenchemische Zusammensetzung (At.%) der abgeschiedenen Kon- versionsschicht (VBH-S) (quantifiziert mittels XPS).	96
6.6	Oberflächenchemische Zusammensetzung (At.%) der abgeschiedenen Kon- versionsschicht (VBH-E) (quantifiziert mittels XPS).	100
6.7	Mittels EDX quantifizierter Gehalt (At.%) der in der Konversionsschicht (VBH-S) enthaltenen Elemente. Die Messung erfolgte bei einer Beschleu- nigungsspannung von 5 kV.	105

6.8	Mittels EDX quantifizierter Gehalt (At.%) der in der Konversionsschicht (VBH-E) enthaltenen Elemente. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.	106
6.9	Lage des (Si-O-Si)-Peakmaximums als Funktion der Temperatur der Varianten VBH-S und VBH-E.	109

Publikationen und Patente

T. Lostak, S. Krebs, A. Maljusch, T. Gothe, M. Giza, M. Kimpel, J. Flock, S. Schulz. Formation and characterization of Fe^{3+} - / Cu^{2+} -modified zirconium based conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. *Electrochimica Acta*, 112:14-23, 2013.

T. Lostak, A. Maljusch, B. Klink, S. Krebs, S. Schulz, W. Schuhmann. Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets: insights in formation mechanism, Manuskript eingereicht (*Electrochimica Acta*).

T. Lostak, S. Krebs, M. Kimpel, S. Schulz. Silane modified Zr-based conversion layer on zinc alloy coated steel sheets, Manuskript in Vorbereitung.

T. Lostak, M. Kimpel, T. Sondermann, C. Strahl. Wässriges Mittel und Beschichtungsverfahren zur korrosionsschützenden Behandlung metallischer Substrate. Anmeldung Nr. / Patent Nr. 12196521.4 - 1362

T. Lostak, M. Kimpel. Flachprodukt mit einem Beschichtungssystem und Verfahren zum Beschichten eines solchen Flachprodukts. Anmeldung Nr. / Patent Nr. SI/cs 131510DE

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

Elektrochemische und grenzflächenchemische Untersuchungen an Zr-basierenden Konversionsschichten auf verzinktem Bandstahl

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Dezember 2013